ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ALFROY, chimiste industriel; ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
M. BOURGEOIS, ancien élève de l'École polytechnique, attaché au laboratoire de géologie du Collège de France
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz
AD. CARNOT, directeur des études de l'École des Mines; CHASTAIN, pharmacien en chef de la Pitié;
CLOEZ, examin. de sortie à l'École polytechnique; CLOEZ fils, répét. à l'École polytechnique
CURIE (J.), préparateur du cours de minéralogie à la Sorbonne
DEBIZE, ing. en chef des man. de l'État; DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, s.-direct. des teintures aux Gobelins
DEHÉRAIN, professeur au Muséum; DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen
DUQUESNAY, ingénieur des manufactures de l'État; DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique
EUVERTE, dir. des forges de Terre-Noire; De FORCRAND, docteur ès-sciences; GARNIER (JULES), ing. civil des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie; GIRARD, dir. du laboratoire municipal
GRANDEAU, doyen de la Faculté des sciences de Nancy; JOLY, maître de conférences à l'École normale
L. GRUNER, inspecteur général des mines; HALLER, maître de conférences de chimie organique à la Faculté de Nancy
HENRIVAUX, s.-dir. de la manuf. des glaces de St-Gobain; JOANNIS, docteur ès-sciences, agrégé de l'Université
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, directeur des usines de produits chimiques du Nord
LEMOINE, ing. en chef des ponts et chaus.; LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LODIN, ing. des Mines
MALLARD, prof. à l'École des Mines; MARGOTTET, prof. à la fac. des sc. de Montpellier
MARGUERITTE, président du conseil d'administration de la Compagnie parisienne du gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; MOISSAN, Agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, exam. de sortie à l'École polytechnique; NIVOIT, prof. à l'École des p. et ch.; OGIER, doct. ès-sciences
PABST, s.-direct. du labor. municipal; PARMENTIER, s.-direct. du labor. d'enseig. chim. de la Faculté des sciences
PÉCHINET, direct. des usines de prod. chim. du Midi; RIBAN, direct. du labor. d'enseig. de la Sorbonne
PORTEZ, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'École sup. de pharmacie
SABRAU, ingénieur en chef des poudres et salpêtres; SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de médecine de Nancy
SCHLŒSING, m. de l'Institut, prof. au Conserv. des arts et métiers; SOREL, anc. ing. des manufactures de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répét. à l'École centrale des arts et manufactures; VIEILLE, ingén. des poudres et salpêtres
VILLIERS, chef des travaux pratiques à l'École de pharmacie
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, etc.

TOME VIII

ou TOME III de la CHIMIE ORGANIQUE GÉNÉRALE - 3e fasc.

2e SECTION. — 3e PARTIE. — **RADICAUX ORGANOMÉTALLIQUES**

PAR

M. CHASTAING, PHARMACIEN EN CHEF DE L'HÔPITAL DE LA PITIÉ

PARIS
DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRIE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49

1883

RADICAUX MÉTALLIQUES

Par M. P. CHASTAING,
Agrégé à l'École supérieure de Pharmacie.

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

DÉFINITION DES RADICAUX ORGANO-MÉTALLIQUES HISTORIQUE.

Certains composés artificiels, renfermant des métaux associés au carbone et à l'hydrogène, présentent en chimie organique une grande importance, car l'étude de ces corps nommés *radicaux* s'est montrée féconde en résultats.

Ces composés complexes ont été qualifiés *radicaux métalliques composés*, parce que beaucoup d'entre eux jouent dans leurs réactions un rôle analogue à celui des métaux simples qui entrent dans leur constitution.

Prenons comme exemple le stannéthyle $(C^4H^5)^2Sn^2$, corps comparable à l'étain. Il forme, en effet, un oxyde salifiable, un sulfure, un chlorure, etc...., tous dérivés assimilables aux composés formés par l'étain, aussi bien par leurs formules que par leurs propriétés (Berthelot) :

	Sn^2	$(C^4H^5)^2Sn^2$
	Sn^2O^2	$(C^4H^5)^2Sn^2O^2$
et le sulfate		$(C^4H^5)^2Sn^2O^2S^2O^6$
	SnS^2	$(C^4H^5)^2Sn^2,S^2$
	Sn^2Cl^2	$(C^4H^5)^2Sn^2Cl^2$

Mais les métaux ne sont point seuls susceptibles de donner des composés complexes jouant le rôle de corps simples : l'arsenic, le phosphore, le silicium donnent des corps analogues.

Ce n'est point sans difficulté qu'on est arrivé à se faire une idée exacte de ce que sont ces radicaux : leur instabilité, la variété des combinaisons étaient autant d'obstacles qui déroutaient ceux qui les premiers étudièrent cette délicate et intéressante question.

Cependant, on possédait déjà un fait important : Gay-Lussac avait découvert le cyanogène. Cette découverte, qui à elle seule suffirait à immortaliser Gay-Lussac, et qui permet de dire qu'il fut à la chimie organique ce que Lavoisier fut à la chimie minérale; cette découverte qui permet d'affirmer que la chimie, considérée dans seso rigines, est en entier une science française, avait préparé les esprits : on pouvait s'attendre à retrouver des corps complexes qui, comme le cyanogène, joueraient le le rôle de corps simples.

Cette découverte du cyanogène conduisit donc à supposer dans les différents composés organiques l'existence du méthyle, de l'éthyle, du benzoyle, etc. Mais de tels corps n'ont point d'existence réelle ; il est commode d'employer ces expressions tout en n'oubliant point que les composés qu'elles représentent n'existent pas.

Le premier radical organo-métallique vrai, le cacodyle, fut nettement défini, et présenté avec l'ensemble de ses caractères par M. Bunsen, en 1842, puis vinrent les travaux de Frankland et l'ensemble des remarquables recherches de M. Cahours, qui établirent définitivement la théorie générale des radicaux. On ne saurait mieux définir ce qu'est un radical organo-métallique que par les lignes suivantes, empruntées à M. Cahours :

« On donne le nom de radicaux à des êtres particuliers dont la nature complexe peut être mise en évidence, soit à l'aide de forces physiques, soit par l'intervention des réactifs, mais qui, bien que formés de plusieurs éléments, présentent les caractères des corps simples et remplissent des fonctions exactement semblables. Ce sont, en un mot, des composés qui possèdent la propriété de former avec les corps simples des combinaisons entièrement analogues à celles que produisent ces derniers par leur union mutuelle.

« Parmi les radicaux, il en est que l'on connaît à l'état d'isolement, que l'on peut manier, que l'on peut engager dans des combinaisons et en faire ressortir sous les influences qui nous permettent de former et de défaire les combinaisons chimiques les plus variées. »

Si l'on s'en tient aux radicaux dans lesquels entrent ces corps métalliques, *radicaux métalliques*, ils ont, sinon tous, du moins un grand nombre, une existence réelle à l'état de liberté; tandis que les corps qualifiés de méthyle, d'éthyle, d'acétyle, de benzoyle, etc...., commodes pour relier entre eux les différents composés résultant de l'action des acides sur les alcools, n'ont, il faut le reconnaître, qu'une existence purement hypothétique.

Ces corps existent si peu, que Frankland, cherchant à séparer le méthyle, n'obtint que du méthylure de méthyle $C^2H^3 — C^2H^3$, ou pour mieux dire de l'hydrure d'éthylène C^4H^6.

Ce qui différencie, de ces composés hypothétiques, un radical organo-métallique

vrai, est son existence réelle. On le connaît non seulement à l'état de chlorure, d'oxyde, etc..., mais encore à l'état libre.

« On réservera donc exclusivement, dit M. Cahours, le nom de radicaux à des êtres composés qui, pris à l'état de liberté, possèdent le caractère de véritables êtres simples jouant tantôt le rôle d'éléments électro-négatifs ou comburants, tantôt celui d'éléments électro-positifs ou combustibles. »

Nous avons dit que l'étude des radicaux organo-métalliques s'était montrée féconde en résultats; seuls en effet, pour certains cas particuliers, ils permettent l'étude approfondie des corps métalloïdiques ou métalliques qui entrent dans leur molécule. Ceci tient à ce que le corps simple métallique qui s'unit au radical alcoolique le fait en vertu d'une affinité faible, ce qui comme conséquence entraîne, fait général, la multiplicité des composés formés.

Néanmoins, dans ce nombre multiple de composés, il en est qui pour un corps donné présentent un degré de stabilité bien supérieur aux autres; ces corps auront toujours tendance à se produire et les produits différents à s'y transformer.

On pourra donc combiner à un corps simple donné différentes proportions d'autres éléments jusqu'à une certaine limite qui représentera le produit correspondant au maximum de saturation, ce produit saturé n'étant point nécessairement celui qui répond au maximum de stabilité : l'acide arsénieux et l'acide arsénique qui répondent, le premier, au groupement $As X^3$, le second à AsX^5, peuvent se transformer l'un en l'autre; mais le groupement AsX^5 est le plus stable.

Lorsqu'on étudie les combinaisons des composés inorganiques entre eux, il est souvent impossible d'obtenir le produit saturé, ce qui tient à ce que les conditions de combinaison et de réaction présentent une trop grande violence et que le produit le plus stable est toujours celui qui se formera et qu'on trouvera finalement; avec les produits carbonés, au contraire, la difficulté qu'on rencontre à les combiner avec le corps métallique devient une raison déterminante pour permettre l'obtention de différents produits composés, en variant les conditions mêmes de l'action; et de l'existence de ces différents produits découle la possibilité de déterminer la capacité maxima de saturation d'un élément métallique plus facilement qu'en chimie minérale. Cette idée peut être développée comme il suit : « Si nous considérons un corps simple A susceptible d'engendrer par son contact avec un autre corps simple B plusieurs composés, dont le terme de saturation est représenté par la formule AB^x (x étant un nombre entier toujours très petit), l'expérience nous démontre qu'on peut former avec ce corps simple, et les divers radicaux alcooliques, des composés à différents états de saturation, entièrement analogues par la composition à ceux qu'il forme avec l'oxygène, le chlore, etc.... Tant que le nombre des molécules du radical alcoolique qui entre dans la combinaison est inférieur à x, le nouveau composé pourra s'unir à l'oxygène, au chlore, à l'iode, etc...; s'il est de plus susceptible de se séparer intact de ses combinaisons, sous l'influence d'agents doués d'affinités prépondérantes pour ces corps simples, il se comportera comme un véritable radical, celui-ci pouvant absorber un nombre d'atomes d'oxygène ou de chlore d'autant plus grand, que le nombre d'équivalents du radical alcoolique qu'il contient sera plus faible.

« Tous les radicaux qui fonctionnent à la manière des corps simples n'ont pas atteint la limite de saturation. » (Cahours.)

A côté de ces radicaux il en existe d'autres qui ne donnent point de produit d'addition directe, bien qu'ils soient doués d'une très grande avidité pour certains corps simples; prenons comme exemple de ce genre de composés le zinc éthyle $(C^4H^5)^2Zn^2$. Ce radical est un composé saturé, il ne donnera donc point de produits d'addition comme les autres radicaux dont il vient d'être question. Mais il manifestera la même facilité à se combiner à différents corps simples que les radicaux non saturés, et cela en vertu de ce que le produit nouveau formé répond à un état d'équilibre plus stable que celui représenté par le composé primitif. A ce point de vue ces composés, bien que ne présentant point le caractère de composés incomplets, ce qui est le propre des radicaux, sont cependant des radicaux vrais, vu leur instabilité.

Le premier radical métallique composé fut obtenu en 1760 par Cadet, en distillant un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse, mais le liquide fumant obtenu (liqueur de Cadet) était un mélange. Le radical métallique composé ne fut réellement isolé qu'en 1842 par M. Bunsen : c'est le *cacodyle* $(C^2H^3)^2As$, ou plus exactement $[(C^2H^3)^2As]^2$, composé capable de s'unir directement au chlore, au brome, à l'oxygène, etc.... à la façon d'un métal. Ce corps fut primitivement nommé cacodyle, faute de pouvoir déterminer sa véritable constitution. Les travaux de Bunsen sur le cacodyle conduisirent ce chimiste à le représenter par Kd^2, soit $(C^2H^3)^2As$-$(C^2H^3)^2As$. Il avait considéré les différents composés cacodyliques comme le résultat de la combinaison d'un corps Kd fonctionnant comme un corps simple. On avait ainsi :

Cacodyle libre.	Kd^2
Oxyde de cacodyle.	Kd^2O^2
Bioxyde	Kd^2O^4
Chlorure	KdCl
Acide cacodylique.	$KdHO^4$
Cacodylates, etc.	$KdMO^4$.

Mais après les travaux de MM. Wurtz et Hofmann sur les amines, après les résultats obtenus par M. Bayer et surtout la séparation du groupement méthyle dans différentes réactions telles que l'action de l'acide chlorydrique sur l'acide cacodylique :

$$(C^2H^3)^2AsHO^4 + 3HCl = 2H^2O^2 + C^2H^3Cl + (C^2H^3)AsCl^2.$$

Après qu'on eut connu l'action du chlore sur le chlorure d'arsenmonométhyle

$$(C^2H^3)AsCl^2 + Cl^2 = (C^2H^3)AsCl^4,$$

qui chauffé donne

$$(C^2H^3)AsCl^4 = AsCl^3 + C^2H^3Cl,$$

il devenait évident que dans le cacodyle existent 2 groupements C^2H^3 successivement éliminables, et que As, combiné 2 fois à C^2H^3, ne donnait un groupement stable qu'après formation d'un produit d'addition, ce qui fait alors rentrer Kd^2 dans la formule générale des composés arsenicaux stables AsX^3,Kd^2, donnant alors $2AsX^3$.

Les travaux de Landolt sur les combinaisons éthylées de l'arsenic confirment ce mode d'interprétation. Lorsque M. Paul Thénard eut fait connaître les combinaisons phosphorées, après qu'on eut obtenu les amines et surtout après les travaux de

MM. Cahours et Riche, travaux qui établirent que le cacodyle prend naissance par la réaction de l'éther méthyliodhydrique sur un arséniure alcalin riche en métal alcalin, l'éther n'étant point employé en excès, le cacodyle étant obtenu dans de telles conditions devenait dès lors un diméthylure d'arsenic.

De l'iodure d'arsenméthylium, ayant été produit dans la même préparation, on était conduit à supposer que ce dernier composé résultait de l'action de l'éther méthyliodhydrique soit sur l'arsendiméthyle, soit sur l'arsentriméthyle :

$$2[(C^2H^3)^2As] + 2C^2H^3I = (C^2H^3)^2AsI + (C^2H^3)^4AsI.$$

Dans l'action réciproque des éthers iodhydriques et des arséniures alcalins il se forme donc des composés de formule :

$$AsX^2 \text{ ou plutôt } As^2X^4$$
$$As\,X^3$$
$$As\,X^5$$

Le dernier étant un produit saturé.

Ce terme limite AsX^5 doit être, en vertu de notre définition du mot radical organo-métallique, le terme vers lequel tendra un composé organique arsenical quelconque de formule As^2X^2 ou As^2X^5 ; c'est en effet ce qu'a constaté M. Cahours. De même que les bases phosphorées non saturées fixent de l'oxygène, comme l'a vu M. Hofmann, pour donner des produits acides, de même M. Cahours a vu la triméthylarsine fixer graduellement l'oxygène, bien qu'avec une énergie moindre que les composés phosphorés correspondants, en donnant naissance à de beaux produits cristallisés du groupement AsX^5 représentés par les formules

$$(C^2H^3)^3AsO^2$$
$$(C^4H^5)^3AsO^2.$$

A la suite de ces recherches, la constitution du cacodyle était établie; ce corps était de l'*arsendiméthyle*. C'était l'un des termes d'une série comprenant l'arsendiméthyle, l'*arsentriméthyle*, et l'*iodure* d'un radical analogue à l'iodure de tétraméthylammonium.

En 1849, M. Frankland indiqua une méthode générale pour produire des composés analogues et en décrivit un certain nombre. Il obtint le zinc éthyle et le zinc méthyle en décomposant sous pression l'éther éthyl et l'éther méthyliodhydrique par le zinc métallique. M. Baeyer en 1858, par ses recherches sur les dérivés du cacodyle, donna un caractère plus précis à la théorie des radicaux. Il réussit en effet à transformer le cacodyle en éther méthylchlorhydrique et à séparer en même temps l'arsenic à l'état de chlorure. On arrive à ce résultat en préparant d'abord du chlorure de cacodyle, que l'on transforme ensuite en éther méthylchlorhydrique et chlorure d'arsenmonométhyle, susceptible de fixer du chlore pour donner du tétrachlorure d'arsenmonométhyle. Ce dernier corps étant lui-même transformé finalement en chlorure d'arsenic et éther méthylchlorhydrique, on a

$$(C^2H^3)^2AsCl^3 = C^2H^3Cl + (C^2H^3)AsCl^2$$
$$(C^2H^3)\,AsCl^2 + Cl^2 = (C^2H^3)AsCl^4$$
$$(C^2H^3)\,AsCl^4 = C^2H^3Cl + AsCl^3$$

Le cacodyle peut donc absorber des quantités croissantes de chlore, jusqu'à ce qu'on soit parvenu finalement au terme $As(C^2H^3)^2Cl^3$.

Le brome et l'iode, d'après les expériences de M. Cahours, donnent les mêmes résultats. Mais ce groupement saturé, groupement limite, présente une grande instabilité et tend à se scinder sous l'influence de la chaleur pour revenir au groupement plus fixe AsX^3.

Ainsi $As(C^2H^3)^2Cl^3$ devient, sous l'influence de la chaleur,

$$C^2H^3Cl + As(C^2H^3)Cl^2.$$

Cette tendance vers le terme stable AsX^3 est encore révélée par l'action de l'iode sur le cacodyle : cinq équivalents d'iode agissant sur le cacodyle, avec l'aide de la chaleur, en éliminent tout le méthyle à l'état d'éther méthyliodhydrique en même temps que se forme de l'iodure d'arsenic, composé de la forme AsX^3 :

$$As(C^2H^3)^2 + 5\,I = 2(C^2H^3I) + AsI^3$$

$$\text{ou plutôt } [As(C^2H^3)^2]^2 + 5\,I^2 = 4(C^2H^3I) + 2AsI^3.$$

Quant à la fixation de différents radicaux alcooliques sur un même équivalent d'arsenic, ce que l'on sait aujourd'hui des bases ammoniacales ou amines permet d'en prévoir la possibilité.

Les premiers travaux entrepris sur les phosphines datent de 1846, ils ont été faits par le baron Paul Thénard. C'est en traitant le phosphure de calcium, chauffé entre 180 et 300°, par un grand excès de chlorure de méthylène, qu'il obtint divers composés phosphorés de la série méthylique. Il considéra les produits obtenus comme des combinaisons de méthylène avec les divers phosphures d'hydrogène, solide, liquide ou gazeux, et rapprocha ces composés de ceux déjà connus de l'arsenic ; en outre il invoqua la possibilité de combinaisons azotées analogues.

Ces études, pendant près de 10 ans, restèrent sans écho en France, ce qui s'explique, car les travaux de M. Wurtz sur les ammoniaques composées n'avaient pas encore paru.

Ce furent MM. Cahours et Hofmann qui, dans un mémorable rapport présenté à l'Académie des sciences en 1857, enrichirent l'étude des phosphines de faits très importants. — Ils utilisèrent pour leur préparation non plus les phosphures alcalins, mais un radical organo-métallique, par exemple le zinc méthyle, qui, traité par le trichlorure de phosphore, donne une phosphine méthylique tertiaire $(C^2H^3)^3P$ et un phosphonium quaternaire.

C'est en 1871 seulement que Hofmann donna le mode de préparation des phosphines primaires et secondaires. Il fit réagir un éther iodhydrique sur l'iodure de phosphonium en présence d'oxyde de zinc. Il se forme une phosphine primaire et une phosphine secondaire :

$$2(PH^3,HI) + 2RI + Zn^2O^2 = 2[RH^2P,HI] + Zn^2I^2 + H^2O^2$$

$$PH^3,HI + 2RI + Zn^2O^2 = R^2HP,HI + Zn^2I^2 + H^2O^2$$

On dédouble ces sels par l'eau,

$$RH^2P,HI + Aq. = RH^2P + IH,Aq.$$

$$R^2HP,HI + Aq. = R^2HP + IH,Aq.$$

Ce procédé général dans la série grasse a donné, dans la série aromatique, de la mono et de la dibenzylphosphine en traitant le toluène chloré par l'iodure de phosphonium et l'oxyde de zinc.

M. Michaelis obtint les phosphines correspondant aux phénols, phosphines dont l'étude n'est pas encore complète. Le corps qui sert à préparer la monophénylphosphine est le chlorure de phosphényle.

Mais c'est principalement M. Cahours qui, en 1860, dans une étude d'ensemble des dérivés organo-métalliques de l'étain, généralisa les faits observés précédemment et montra que les propriétés des radicaux métalliques composés résultent de la saturation successive du métal par des radicaux alcooliques ou autres.

Nous avons plus haut déjà présenté un certain nombre de considérations sur ce sujet. Elles demandent un complément.

Il a été dit que l'arsenic donne des composés organo-métalliques qui, saturés, répondent à la formule générale AsX^5.

De l'arsenic nous devons rapprocher l'azote, qui donne avec l'oxygène une série de composés, et avec l'hydrogène forme l'ammoniaque. Mais par combinaison de l'ammoniaque avec C^4H^4,C^6H^6, etc.... ou si l'on veut par la substitution du méthyle de l'éthyle, de l'amyle, du phényle, etc.... à l'hydrogène du gaz ammoniac, on obtient des produits qui présentent avec lui le parallélisme le plus complet, et dont les caractères chimiques se confondent avec ceux de l'ammoniaque.

L'existence de l'acide azotique indique que le terme AzH^3 ne doit point être un produit répondant au maximum de combinaison possible. En effet, l'existence de composés en AzX^5 formés par union de l'azote avec les carbures et un autre élément nous conduit à ce terme qui représente le produit saturé, l'hydrogène d'un sel de la formule AzH^4Cl, AzH^4Br, AzH^4I, étant remplacé par 4 radicaux méthyle, éthyle, etc...

Les composés en AsX^3 fonctionnent donc comme radicaux, parce qu'ils sont des composés incomplets.

De même, si on considère les dérivés de l'antimoine, on constate que la substitution d'un radical alcoolique à l'hydrogène de l'hydrure d'antimoine donne non seulement un terme de formule M^3Sb, analogue à SbH^3, mais que la limite de saturation n'étant point atteinte, on obtient aussi M^5Sb. On aura donc des sels de tétréthylstibonium répondant à la formule M^4SbX, soit $(C^4H^5)^4SbI$, *iodure de tétréthylstibonium* ou de *stibéthylium*.

La classification des radicaux qui sera présentée plus loin permet de ne point donner ici plus de détails.

M. Friedel a développé les mêmes idées depuis 1869 par l'étude des dérivés organiques du silicium.

Les composés organiques du silicium sont de différente nature : les uns dérivent de la silice ou, pour être plus exact, de la silice hydratée, c'est-à-dire de ses différents hydrates et des hydrates polysiliciques : ces corps sont des éthers. Il n'y a pas lieu de s'y arrêter ici.

D'autres sont des combinaisons de silicium avec le carbone et l'hydrogène ou, si l'on veut, des combinaisons du silicium avec des radicaux alcooliques. Ces corps sont de véritables radicaux. Enfin il existe un troisième groupe dans lequel le sili-

cium est uni à la fois au carbone et à l'hydrogène et uni en même temps à d'autres corps simples tels que le chlore, l'oxygène, etc..... ou d'autres molécules organiques incomplètes.

Les combinaisons du silicium avec les radicaux alcooliques sont nombreuses. Les principales sont le silicium méthyle, le silicium éthyle et quelques dérivés mixtes.

Dans ces composés le silicium joue évidemment le même rôle que le carbone des carbures forméniques : soit le silicium méthyle $Si^2(C^2H^3)^4$, qui est tout à fait comparable à l'hydrure de pentyle $C^{10}H^{12}$, qui serait écrit $C^2(C^2H^3)^4$.

De même que ces carbures saturés donnent un chlorure, un hydrate, un acétate, de même le silicium éthyle donnera un chlorure, un hydrate et un acétate.

Le troisième groupe de composés siliciés est formé par des composés que nous pouvons considérer comme constitués d'abord par un radical dans lequel les affinités du silicium n'étant point satisfaites complètement, par le fait de sa combinaison avec les radicaux alcooliques, la saturation est complétée soit par des corps simples, soit par des groupes moléculaires quelconques.

M. Berthelot a découvert, en 1866, un groupe spécial de radicaux qui résultent de la substitution directe des métaux dans l'acétylène et dans les carbures incomplets du même ordre : radicaux également susceptibles de former des oxydes, des chlorures, des iodures, etc.

Les composés étudiés par M. Berthelot (*Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. IX, p. 385), sont le cuprosacétyle, l'argent-acétyle, l'argentallyle, le mercuracétyle, le chromosacétyle, l'aurosacétyle, les acétylures de sodium, de potassium, de magnésium, etc. Nous reviendrons plus loin à l'étude de ces corps.

Ce qui constitue le caractère fondamental des radicaux de ce groupe spécial, c'est que la substitution se fait directement entre le métal et un ou deux équivalents d'hydrogène du carbure acétylénique.

Enfin récemment M. Gal a fait agir le zinc éthyle sur les amines et les phosphines. Il a constaté qu'avec les bases tertiaires il ne se produisait aucun dégagement gazeux. Avec certaines amines ou phosphines contenant encore de l'hydrogène remplaçable, on constate un dégagement régulier d'éthylène en même temps qu'il se forme un produit zincé.

Avec la plupart des alcaloïdes naturels oxygénés il y a attaque par le zinc éthyle et formation de dérivés métalliques ; ces composés sont altérables lentement à l'air, et décomposables rapidement par l'eau avec régénération de l'alcaloïde et production d'oxyde de zinc.

Ces *radicaux métallo-alcaloïdiques* se combinent aux acides chlorhydrique et sulfurique pour donner des sels bien cristallisés.

Ces premiers faits, constatés par M. Gal, semblent devoir être le point de départ de recherches ultérieures qui, vraisemblablement, permettront d'obtenir des composés intéressants propres à fournir de nouvelles indications sur la question si complexe de la constitution des alcaloïdes.

Bien que les différents corps simples n'aient point été tous combinés aux composés carbonés pour donner des radicaux organo-métalliques, on peut admettre que tous les métaux peuvent concourir à former des radicaux métalliques composés

et qu'il en est de même de certains métalloïdes, tels que l'arsenic, le phosphore, le silicium, le soufre, le tellure, etc. Tous les corps simples peuvent faire partie de ce groupe de composés, à l'exception de l'oxygène.

On peut s'étonner de prime abord de voir le soufre donner des radicaux. Il suffit, pour se convaincre de l'exactitude de ce fait, de remarquer qu'un éther sulfurique neutre, soit

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} H^2S^2 \text{ qu'on peut aussi écrire } \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} S^2,$$

donne des produits d'addition directe de la formule $R^2S^2X^2$, c'est-à-dire que S^2, qui se manifeste ordinairement comme bivalent, peut, et c'est ce qui arrive avec ces éthers neutres ou *sulfines*, donner des composés dans lesquels S^2 est tétravalent; la formule la plus générale qu'on peut donner à ces composés étant en atomes $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix} X \\ X' \end{matrix}$, l'éther neutre étant $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!S =\!\!=$ c'est-à-dire S s'y conduisant comme s'il était diatomique. Il en serait de même du sélénium et du tellure.

Il résulte de là que le nombre de radicaux possibles est considérable : il suffit pour s'en faire une idée de tenir compte non seulement du nombre de corps simples combinables aux éléments organiques, mais aussi de la capacité de combinaison, de l'atomicité ou de la valence, de ces différents corps simples, propriétés qui pour un corps donné est égale soit à $2n$, soit à $2n+1$, n pouvant varier.

En fait, on connaît bien une centaine de radicaux, qui sont de véritables métaux composés, se comportant comme des corps simples et ne différant de ces derniers que lorsqu'on fait agir sur eux des influences susceptibles de détruire le groupement, soit par suite d'une affinité spéciale pour l'élément métallique ou métalloïdique du radical, soit en agissant sur la partie organique du radical.

La dissociation d'un radical se produit généralement sous l'influence des oxydants très énergiques ou de la chaleur rouge. La dernière cause agit toujours, tandis qu'avec certains radicaux, les oxydants, même les oxydants énergiques comme l'acide azotique, ne détruisent point le radical, mais le transforment en un produit acide susceptible de donner des sels.

CHAPITRE II

CONSTITUTION DES RADICAUX. — CLASSIFICATION

Les radicaux peuvent se classer de différentes manières. En tenant compte uniquement du métal qui entre dans un radical, on peut faire autant de séries qu'il y a de métaux ou de métalloïdes se combinant aux corps organiques pour donner des radicaux, mais on peut s'arrêter à une idée bien plus générale et admettre que les radicaux métalliques composés appartiennent à des groupes distincts, selon qu'ils dérivent d'un hydrure métallique envisagé comme type fondamental ou d'un carbure d'hydrogène, envisagé de même comme type fondamental.

Les radicaux métalliques dérivés de l'hydrure d'antimoine, et des hydrures d'arsenic et de phosphore qui lui sont comparables, posséderont des propriétés spéciales, c'est-à-dire qu'en même temps qu'ils sont des radicaux organométalliques ils sont des alcalis.

I. *Radicaux dérivés d'un hydrure métallique envisagé comme type fondamental.* — La presque totalité des radicaux dérive d'un hydrure métallique réel ou supposé, considéré comme type fondamental. Citons deux exemples de radicaux de ce groupe dérivés l'un d'un hydrure à propriétés acides, l'autre d'un hydrure à propriétés alcalines.

Soit le

$$\text{Telluréthyle} \quad \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} H^2Te^2 \quad \text{ou} \quad (C^4H^5)^2Te^2,$$

dérivé de H^2Te^2.

Soit la

$$\text{Triméthylphosphine } (C^2H^2)^3PH^3 \quad \text{ou} \quad (C^2H^3)^3P,$$

dérivé de PH^3.

II. *Radicaux dérivés d'un carbure d'hydrogène pris comme type fondamental.* — On peut considérer comme exemple de ce genre de radicaux le cuprosacétyle ou l'argentacétyle,

Soit

Le chlorure d'argentacétyle $(C^4HAg^2)Cl$ dérivé de $(C^4H^3)H$.

I. Revenons au premier groupe : M. Berthelot fait remarquer qu'en général on peut admettre qu'à tout chlorure métallique correspond un hydrure réel ou

supposé qui en diffère par la substitution de l'hydrogène au chlore. De cet hydrure dérivent les radicaux : il peut en effet se combiner avec les alcools, l'eau étant éliminée, et former ainsi des radicaux métalliques composés.

Un hydrure renfermant 1, 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène pourra être associé à 1, 2, 3, 4 équivalents d'un alcool avec élimination de 1, 2, 3, 4 H^2O^2.

C'est ainsi que l'hydrogène telluré engendre 2 dérivés métalliques :

$$H^2Te^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^4H^6Te^2.$$
$$H^2Te^2 + 2C^4H^6O^2 - 2H^2O^2 = C^8H^{10}Te^2.$$

En d'autres termes, ces radicaux sont les *éthers des hydrures métalliques*.

On pourra donc exprimer la constitution de ces radicaux par des formules abrégées, soit en remplaçant l'eau dans les alcools par l'hydrure

$$C^4H^4(H^2O^2) \qquad C^4H^4(H^2Te^2)$$
$$\left.\begin{matrix} C^4H^4(H^2O^2) \\ C^4H^4(H^2O^2) \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} H^2Te^2$$

Soit en remplaçant l'hydrogène de l'hydrure par un nombre égal d'équivalents du radical fictif qui répond à l'alcool :

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} Te^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Te^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Te^2.$$

On représenterait de même la formation de la triéthylstibine. L'alcool éthylique serait combiné trois fois à l'hydrogène antimonié avec élimination de $3H^2O^2$:

$$\begin{matrix} C^4H^4(H^2O^2) \\ C^4H^4(H^2O^2) \\ C^4H^4(H^2O^2) \end{matrix} + SbH^3 - 3H^2O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^4,H \\ C^4H^4,H \\ C^4H^4,H \end{matrix}\right\} Sb$$

qu'on peut écrire

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Sb = (C^4H^5)^3Sb.$$

Théoriquement, la formation est la même avec l'hydrogène telluré ou avec l'hydrogène antimonié, mais l'un de ces deux corps étant un acide et l'autre étant doué de propriétés alcalines, les radicaux auront des propriétés spéciales qu'il convient d'indiquer et qui ont fait qualifier de radicaux alcalis ceux dérivés des hydrures analogues à l'ammoniaque.

Radicaux alcalis. — On range dans les radicaux alcalis les éthers dérivés des hydrures d'antimoine SbH^3, d'arsenic AsH^3, et de phosphore PhH^3, ces trois hydrures étant comparables à l'ammoniaque et leur analogie avec l'ammoniaque devenant encore plus manifeste par le fait de leur combinaison avec les composés organiques, car leur alcalinité croît avec le nombre d'équivalents de carbures combinés. Cette propriété est très sensible pour les dérivés de l'hydrogène phosphoré ou phosphines.

L'hydrogène phosphoré ne s'unit qu'à l'acide iodhydrique, et encore en donnant

un composé tellement instable que l'eau suffit à le décomposer tandis que les phosphines se combinent facilement aux acides.

Ces dérivés de l'hydrogène phosphoré, *phosphines*, de l'hydrogène arsénié, *arsines*, de l'hydrogène antimonié, *stibines*, seront donc susceptibles de se combiner avec l'oxygène, le chlore, etc., comme les radicaux et en même temps de s'unir aux acides comme les alcalis

$(C^4H^5)PCl^3$	$(C^4H^5)^3PO^2$
$(C^4H^5)PHCl.$	$(C^4H^5)P.HBr.$

Ce sont des alcalis comparables à l'éthylamine.

Radicaux saturés et radicaux incomplets. — Les considérations générales, exposées touchant la capacité de saturation des métaux et des métalloïdes, conduisent à d'autres distinctions théoriques.

De même qu'un métal peut se combiner au chlore en plusieurs proportions, Sn^2Cl^2, Sn^2Cl^4, de même les radicaux organométalliques dérivant d'un métal donné peuvent répondre à des formules différentes. Ainsi l'étain donne :

$$(C^4H^5)^2Sn^2 \text{ et } (C^4H^5)^4Sn^2.$$

Le dernier corps seul est saturé. Le premier est au contraire un composé incomplet capable de fixer 2 équivalents d'un élément quelconque ou d'un groupement qui en joue le rôle, comme le chlorure Sn^2Cl^2 peut fixer Cl^2.

$(C^4H^5)^4Sn^2$ est donc un corps saturé et qui comme tel ne peut plus être modifié par addition, bien qu'il puisse l'être par substitution.

$(C^4H^5)^2Sn^2$ au contraire est un corps incomplet et capable en conséquence de gagner par addition une somme d'éléments telle qu'il y ait formation d'un composé saturé. De là résulte la grande variété de composés complexes que nous rencontrerons en étudiant les radicaux de l'étain, du plomb, du mercure, de l'antimoine, de l'arsenic, etc. Nous allons indiquer quelques composés complexes arsenicaux qui peuvent être comparés à deux types fondamentaux : l'un, un chlorure de formule $AsCl^5$, chlorure saturé; l'autre, le chlorure $AsCl^3$, chlorure non saturé.

Chlorure d'arsenic saturé $AsCl^5$	$AsCl^3$ trichlorure.
. . . .	AsH^3 hydrure.
Chlorure de tétraméthylarsénium $As(C^2H^3)^4Cl$	. . . .
Chlorure de triméthylarsine $As(C^2H^3)^3Cl^2$	$As(C^2H^3)^3$ radical et alcali.
Chlorhydrate de triméthylarsine $As(C^2H^3)^3HCl$	. . . .
Perchlorure d'arsénidiméthyle $As(C^2H^3)^2Cl^3$	$As(C^2H^3)^2Cl$ protochlorure.
. . . .	$As(C^2H^3)^2$ radical.
Perchlorure d'arsénimonométhyle $As(C^2H^3)Cl^4$	$As(C^2H^3)Cl^2$ protochlorure.
. . . .	$As(C^2H^3)$ radical.

Les propriétés des radicaux composés, leur capacité de saturation spécialement, dépendent des propriétés des corps simples générateurs. Ce point capital si bien mis en évidence par M. Cahours est facile à constater en considérant les différents

radicaux métalliques. Nous avons parlé des dérivés arsenicaux, revenons à ceux de l'étain.

Le stannéthyle, le stannotriéthyle sont des produits non saturés et partant capables de former des produits d'addition, tandis que le stannotétréthyle, produit saturé, ne peut être modifié que par substitution.

Stannéthyle.	$(C^4H^5)^2Sn^2$
Chlorure.	$(C^4H^5)^2Sn^2Cl^2$
Oxyde	$(C^4H^5)^2Sn^2O^2$
Sulfate.	$(C^4H^5)^2Sn^2O^2S^2O^6$
Stannotriéthyle.	$(C^4H^5)^3Sn^2$
Iodure.	$(C^4H^5)^3Sn^2I.$
Sulfate.	$\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^3Sn^2O \\ (C^4H^5)^3Sn^2O\end{matrix}\right\} S^2O^6.$

Le stannotétréthyle $(C^4H^5)^4Sn^2$, étant saturé, se dédouble sous l'influence des réactifs, soit :

$$(C^4H^5)^4Sn^2 + I^2 = (C^4H^5)^3Sn^2I + C^4H^5I.$$

L'étude des radicaux organo-métalliques donne sur les propriétés des métaux de précieux renseignements ; elle éclaire sur leur capacité de saturation ou, si l'on veut, sur leur atomicité, c'est-à-dire qu'elle permet mieux que l'étude des corps métalliques simples de constater à partir de quel point il devient impossible d'ajouter un élément au composé déjà formé par un métal.

Cette relation entre un métal et le nombre maximum d'éléments quelconques combinés à ce métal apparaît comme une des formes les plus simples de la capacité de saturation ou atomicité maxima d'un métal donné, aussi peut-on la prendre comme base d'une classification des radicaux. On range dans une *première série* les radicaux organo-métalliques les plus simples, c'est-à-dire ceux du potassium, du sodium, et du lithium.

Dans une *seconde série* on place le magnésium, le zinc et le mercure.

Dans une *troisième*, les dérivés du bismuth, du tallium et du bore.

L'aluminium semble devoir être rangé dans cette troisième série.

Dans la *quatrième* on placerait l'étain, le plomb, le titane, le silicium.

Dans une *cinquième* l'arsenic et l'antimoine.

Dans une *sixième* et dernière le tungstène.

Cette classification permet de se faire facilement une idée de la complexité plus ou moins grande des radicaux organo-métalliques fournis par un métal donné. Elle permet, en tenant compte non seulement de la valence, mais des propriétés de l'hydrure fondamental dont dérive un radical, d'établir des rapprochements qui ont réellement leur raison d'être. On se trouve ainsi très éloigné de l'idée première qu'on se faisait des radicaux en les considérant comme des corps doués de propriétés propres au corps métallique ou métalloïdique contenu dans chaque radical particulier.

Les radicaux se groupent alors en familles naturelles. La capacité maxima de saturation étant la même dans chaque famille, les propriétés spéciales devenant alors propres à chaque groupe.

Ce n'est pas tout, nous aurons à ajouter :

Les composés organiques du phosphore que nous avons dit être des radicaux alcalis : phosphines et leurs dérivés;

Les radicaux dérivés du tellure;

Les radicaux dérivés du sélénium ;

Les radicaux dérivés du soufre.

Les *tellurines*, les *sélénines* et les *sulfines* sont des radicaux parce que le tellure, le sélénium et le soufre sont susceptibles de se conduire comme tétravalents; alors les composés R^2Te^2,R^2Se^2,R^2S^2 donnent les produits saturés $R^2Te^2X^2$,$R^2Se^2X^2$, et $R^2S^2X^2$, soit encore R^3Se^2X,R^3Se^2X, et R^3S^2X, et les produits condensés.

Nous réunissons ici dans un tableau d'ensemble les principaux radicaux organo-métalliques obtenus libres ou combinés.

Ce *tableau*, bien que *très abrégé*, donnera une idée générale de l'ensemble des radicaux. Il montrera les rapprochements qui doivent exister entre eux.

Les radicaux les plus simples formeront une première série, les radicaux les plus complexes formeront la dernière, ce qui revient à classer les radicaux suivant l'ordre de capacité de saturation des métaux qui entrent dans leur constitution. *La formule générale donnée représente le produit saturé,* R *étant un corps monovalent quelconque.*

Première série.

Formule générale RM.

Le potassium donne le potassium éthyle.
Le sodium donne le sodium éthyle.
Le lithium donne le lithium éthyle.

Deuxième série.

Formule générale R^2M^2.

Le Magnésium donne le	M. méthyle	M. éthyle						
Le Cadmium		C. éthyle						
Le Glucinium		G. éthyle						
Le Zinc	Z. méthyle	Z. éthyle			Z. amyle, etc.			
Le Mercure	M. méthyle	M. éthyle	M. allyle	M. butyle	M. amyle	M. phényle	M. crésyle	M. naphtyte

Troisième série.

Formule générale R^3M.

Le bismuth,
Le thallium, } donnent différents radicaux.
Le bore,

L'aluminium donne des radicaux de la formule R^3M^2.

Quatrième série.

Formule générale R^4M^2.

Le soufre donne les sulfines.
Le sélénium donne les sélénines.
Le tellure donne les tellurines.

L'Étain donne	Stan méthyle	St. éthyle	S. amyle
Le Plomb	P. méthyle	P. éthyle	P. amyle
Le Titane		S. éthyle	
Le Silicium	S. méthyle	S. éthyle	

Cinquième série.

Formule générale R^5M.

Le phosphore donne les phosphines et les sels de phosphonium.
L'arsenic donne les arsines et les sels d'arsenium.
L'antimoine donne les stibines et les sels de stibonium.

Sixième série.

Formule générale R^6M^2.

Le tungstène rentre seul dans cette série.

11. Revenons maintenant aux radicaux dérivés d'un carbure envisagé comme type fondamental.

L'existence de cette espèce de radicaux a été découverte et établie par M. Berthelot.

Nous prendrons comme exemple les combinaisons métalliques de l'acétylène, ce carbure formant avec les métaux des composés nombreux et remarquables.

Les uns dérivent de la substitution des métaux alcalins à l'hydrogène, ce sont des acétylures :

Acétylure monosodique C^4HNa
Acétylure disodique C^4Na^2.

Les autres dérivent des métaux proprement dits par substitution du métal à l'hydrogène et addition simultanée des éléments d'un oxyde ou d'un chlorure, d'un bromure, d'un iodure, etc.

Ce sont les véritables oxydes et les sels de certains radicaux métalliques composés qui dérivent de l'acétylène :

Oxyde d'argentacétyle. . . .	$(C^4HAg^2)O$
Chlorure	$(C^4HAg^2)Cl$
Sulfate.	$2(C^4HAg^2)O.S^2O^6$
Oxyde de cuprosacétyle. . .	$(C^4HCu^2)O$

Chlorure . . . . $(C^4HCu^2)Cl$
Bromure . . . . $(C^4HCu^4)Br$
Iodure . . . . $(C^4HCu^2)I$.

Ces composés doivent être représentés par les formules :

$$C^{2n}H^{2n-3}M,$$
$$C^{2n}H^{2n-4}M^2,$$
$$C^{2n}H^{2n-3}M.MO, \text{ etc.}$$

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES RADICAUX

Les conditions de formation des radicaux sont simples, mais on ne saurait en dire autant de leur préparation, car il faut avoir recours avec différents radicaux à une série de précautions qui diffèrent notablement, et dont l'importance est capitale ou secondaire, selon qu'on prépare tel ou tel radical.

Cependant on peut poser, en règle générale, que dans la préparation des radicaux il faut soustraire ces corps, au moment même où on les forme, aux agents susceptibles d'agir sur eux. En première ligne, il faut placer l'air et l'humidité.

On opérera donc, soit en tubes scellés, soit dans un gaz inerte, comme l'hydrogène, le gaz carbonique, l'azote, soit enfin dans la vapeur même du corps qui réagit sur le métal et qui, remplaçant l'air que contenaient les appareils, constitue ainsi une atmosphère préservatrice.

Cette remarque générale faite, arrivons aux conditions de formation :

Les radicaux sont formés par deux méthodes générales :

1° La réaction du métal sur un éther iodhydrique, voire même sur un éther chlorhydrique (Frankland) :

$$2C^4H^5I + 2Sn^2 = (C^4H^5)^2Sn^2 + Sn^2I^2.$$

C'est ainsi que Frankland a préparé le zinc éthyle, en chauffant à 120°-130°, pendant 15 à 20 heures, un mélange d'éther éthyliodhydrique et de zinc, dans des tubes de verre scellés.

MM. Rieth et Beilsten apportèrent à cette méthode une modification fort simple qui permet d'obtenir facilement un très notable rendement. Elle consiste à substituer au métal un alliage de ce métal et de sodium. Ainsi la préparation de zinc éthyle se fait en faisant réagir sur l'éther éthyl-iodhydrique, non pas le zinc, mais un alliage de 4 p. de zinc et de 1 p. de sodium.

Le tube scellé est supprimé, l'opération étant faite dans un ballon qu'on met en communication, d'une part avec un réfrigérant ascendant et de l'autre avec un générateur de gaz carbonique.

Cette méthode fut encore simplifiée : L'alliage est remplacé par des copeaux de zinc auquel on ajoute une petite quantité d'alliage. On supprime même le courant d'acide carbonique pendant la distillation du zinc éthyle. La petite quantité d'oxygène qui existe dans l'appareil étant absorbée par la première partie du produit, le reste distille alors dans de l'azote, puisque l'air ne peut se renouveler.

La formule qui représente la réaction est la suivante :

$$2C^4H^5I + Zn^2Na^2 = (C^4H^5)^2Zn^2 + Na^2I^2.$$

On obtient de même la triéthylarsine :

$$3C^4H^5I + AsK^3 = (C^4H^5)^3As + 3KI.$$

2° En faisant réagir un métal sur un éther dérivé d'un autre métal (MM. Frankland et Duppa) :

$$(C^4H^5)^2Hg^2 + Zn^2 = (C^4H^5)^2Zn^2 + Hg^2.$$

Les deux modes de formation constituent des procédés de préparation aussi bien que de formation.

Mais les radicaux s'obtiennent encore par d'autres procédés.

3° Lorsqu'on fait agir sur certains radicaux les chlorures d'arsenic ou de phosphore, on obtient une arsine ou une phosphine, et le chlorure du métal qui entrait dans le radical primitif,

$$3C^4H^5Zn + AsCl^3 = (C^4H^5)^3As + 3ZnCl$$

ou plutôt

$$3[C^4H^5Zn]^2 + 2AsCl^3 = 2[(C^4H^5)^3As] + 6ZnCl.$$
$$3[C^4H^5Zn]^2 + 2PCl^3 = 2[(C^4H^5)^3As] + 6ZnCl.$$

4° Wanklyn, en 1866, a indiqué l'action des amalgames sur le sodium éthyle. Le seul inconvénient de ce procédé est la nécessité de posséder du zinc éthyle pour préparer du sodium éthyle ; du sodium éthyle on peut repasser au zinc éthyle par la réaction suivante :

$$2C^4H^5Na + Zn^2Hg^2 = Hg^2Na^2 + (C^4H^5)^2Zn^2.$$

Mais en remplaçant dans l'amalgame le zinc par un autre métal, il est possible dans un certain nombre de cas de préparer d'autres radicaux organo-métalliques.

5° Pour les *phosphines*, les *arsines* et les *stibines* on peut indiquer des modes de formation qui rentrent dans ceux donnés déjà, mais avec certaines modifications.

Les *phosphines* prennent naissance lorsqu'on chauffe l'iodure de phosphonium ou iodhydrate d'hydrogène phosphoré avec un éther iodhydrique en présence d'un oxyde métallique, l'oxyde de zinc, par exemple :

$$2C^4H^5I + 2PH^4I + 2ZnO = Zn^2I^2 + H^2O^2 + \underbrace{2[(C^4H^5)PH^3I]}_{\text{Iodure d'éthylphosphonium}}.$$

$$2C^4H^5I + PH^4I + Zn^2O^2 = Zn^2I^2 + H^2O^2 + \underbrace{(C^4H^5)^2PH^2I}_{\text{Iodure de diéthylphosphonium}}.$$

Ces deux corps, l'éthyle et la diéthylphosphine, se forment en même temps mais sont faciles à séparer, l'eau décomposant les sels d'éthylphosphine tandis qu'elle ne dédouble pas ceux de la diéthylphosphine.

Une phosphine ou une arsine tertiaire s'obtiendra par la réaction d'un phosphure ou d'un arséniure sur un éther iodhydrique ou bromhydrique, réaction indiquée plus haut. Mais ce procédé, excellent pour préparer les arsines, est très

peu pratique pour le cas des phosphines, à cause de la difficulté qui existe à préparer des phosphures métalliques.

Il n'en est pas de même de la réaction du trichlorure de phosphore sur un radical organo-métallique du zinc. Dans ce cas la réaction s'effectue bien si l'on prend la précaution de la modérer. Mais le défaut de ce procédé est qu'il n'est point assez général, car on ne connaît pas de combinaison organique du zinc avec tous les dérivés alcooliques, tandis que la réaction d'un phosphure sur un éther iodhydrique est beaucoup plus générale.

Les stibines tertiaires s'obtiennent par un procédé comparable à celui qui donne les arsines tertiaires. On traite un alliage d'étain et d'antimoine par un éther iodhydrique,

$$2SbSn^3 + 6C^4H^5I = 3Sn^2I^2 + 2[(C^4H^5)^3Sb^3].$$

Les phosphines aromatiques seront obtenues en préparant d'abord du chlorure de phosphényle $C^{12}H^5PCl^2$, dichlorure formé en chauffant au rouge un mélange de vapeur de benzine et de chlorure phosphoreux.

Le dichlorure $C^{12}H^5PCl^2$ traité par les réducteurs donne de la phénylphosphine,

$$C^{12}H^5PCl^2 + 2H^2 = 2HCl + (C^{12}H^5)H^2P.$$

Remarquons cependant que s'il est nécessaire de recourir à ce procédé, donné par M. Michaelis, pour les phosphines qui correspondent aux phénols, M. Hofmann a obtenu avec le procédé général, qui sert à préparer les phosphines de la série grasse, de la mono et de la dibenzylphosphine.

Il a traité le toluène monochloré par l'iodure de phosphonium et l'oxyde de zinc.

De ces quelques notions générales, il résulte qu'on peut résumer la formation des radicaux des différentes séries de la manière suivante :

1° Le *potassium*, le *sodium* et le *lithium* donnent des radicaux peu connus, lorsqu'on les fait agir, dans les conditions voulues, sur le zinc éthyle.

2° Le *magnésium*, le *zinc* et le *mercure* réagissent, soit libres, soit unis au sodium, sur les éthers iodhydriques.

Le radical organo-métallique du magnésium n'a pas donné de dérivés.

Le zinc et le mercure ne donnent que des combinaisons saturées. Dans le cas du mercure on passe facilement du radical saturé à un chlorure ou à un iodure d'un radical non saturé, et inversement par action de la potasse on repasse du sel de ce radical non saturé au radical saturé.

3° Le *bismuth* allié au sodium ou au potassium réagit sur les éthers iodhydriques. On doit remarquer qu'il donne ou des radicaux inconnus à l'état de liberté, radicaux non saturés, tels que le bismuthéthyle $(C^4H^5)Bi$, mais dont on connaît les sels, le chlorure ou l'iodure par exemple $(C^4H^5)BiI^2$; ou des radicaux se comportant presque comme des combinaisons saturées, et doués d'affinités faibles, tels que le bismuthtriéthyle $(C^4H^5)^3Bi$. On obtient les composés du radical non saturé, par action du sublimé sur les radicaux renfermant 3 groupements organiques comme le bismuthtriéthyle $(C^4H^5)^3Bi$; il se forme alors un chlorure de bismuthéthyle $(C^4H^5)BiCl^2$. On obtient les composés saturés par action d'un alliage de bismuth et de sodium sur un éther iodhydrique.

L'*aluminium* est engagé dans les combinaisons organiques en appliquant le procédé de Frankland et Duppa, c'est-à-dire en le faisant réagir sur un radical du mercure.

On fait agir un éther borique sur un radical du zinc lorsqu'on veut obtenir un radical du *bore*.

Le *plomb*, l'*étain* et le *titane* produisent ou des radicaux saturés tels que $(C^4H^5)^4Sn^2$ ou des radicaux non saturés tels que C^4H^5Sn, mais alors la formule devient $(C^4H^5Sn)^2$ ou $(C^4H^5)^2Sn^2$, susceptible de donner un chlorure, un iodure, un bromure, de la formule $(C^4H^5)^2Sn^2Br^2$, composé saturé. Le radical $(C^4H^5)^3Sn^2$ existe en combinaison, mais libre il doit être représenté par $(C^4H^5)^6Sn^4$.

Les composés de l'étain ont été étudiés avec le plus grand soin par M. Cahours, ceux du titane sont peu connus.

Les conditions de formation de ces radicaux rentrent dans les modes généraux de préparation, mais les conditions mêmes des opérations conduisent tantôt à l'un, tantôt à l'autre, tantôt au mélange de ces différents radicaux ; on pourra s'en convaincre à l'étude détaillée des radicaux de l'étain.

Le *silicium* donne le silicium méthyle et le silicium éthyle en faisant réagir le chlorure de silicium sur le zinc méthyle ou sur le zinc éthyle :

$$Si^2Cl^4 + 2[C^2H^3Zn]^2 = 4ZnCl + (C^2H^3)^4Si^2$$
$$Si^2Cl^4 + 2[C^4H^5Zn]^2 = 4ZnCl + (C^4H^5)^4Si^2,$$

réaction comparable à celle des chlorures d'arsenic ou de phosphore sur le zinc éthyle.

Ces radicaux sont à rapprocher de ceux du plomb, de l'étain et du titane.

Le *tellure*, le *sélénium* et le *soufre* donnent des radicaux par action des tellurure, séléniure et sulfure de potassium, sur le méthylsulfate de baryte pour les deux premiers, et sur l'éther méthylchlorhydrique pour le dernier ; on obtient des composés méthylés de la formule $(C^2H^3)^2Te^2$, $(C^2H^3)^2Se^2$, $(C^2H^3)^2S^2$ susceptibles de se combiner à l'éther méthyliodhydrique pour donner :

$$(C^2H^3)^2Te^2 + C^2H^3I = (C^2H^3)^3Te^2I$$
$$(C^2H^3)^2Se^2 + C^2H^3I = (C^2H^3)^3Se^2I$$
$$(C^2H^3)^2S^2 + C^2H^3I = (C^2H^3)^3Se^2I$$

composés triméthylés similaires entre eux et comparables aux radicaux de l'étain.

Les composés du soufre sont qualifiés de sulfines. Le corps $(C^2H^3)^3S^2I$ est de l'iodure de triméthylsulfine.

3° La synthèse des *phosphines* s'effectue comme celle des amines, fait prouvé par les expériences de M. Paul Thénard, qui fit réagir les éthers chlorhydriques sur l'hydrogène phosphoré. Mais le véritable procédé de préparation est celui de MM. Cahours et Hofmann, procédé indiqué plus haut :

$$2PCl^3 + 3[R^2Zn^2] = 3Zn^2Cl^2 + 2R^3P.$$

Cette réaction est violente et doit être faite dans l'acide carbonique. Le dérivé zincique est employé en dissolution dans l'éther, et l'on prend soin, pour diminuer la violence de la réaction, de ne faire le mélange avec le trichlorure de phosphore

que lentement et en refroidissant le vase où se fait la réaction avec un mélange d'eau et de glace.

Les détails de préparation seront donnés à l'étude des phosphines.

On pourrait préparer les phosphines avec les phosphures alcalins grâce aux recherches de M. Vigier, mais ce procédé serait inférieur à celui de MM. Cahours et Hofmann.

De l'existence de la triéthylphosphine et des iodures de triméthyl et triéthylphosphonium il résulte que le phosphore, comme l'arsenic, donne des dérivés organo-métalliques appartenant aux groupements PX^3 et PX^5. Le groupement PX^3 étant le plus stable, et PX^5 représentant le produit saturé.

Les radicaux de l'*arsenic* se forment par réaction d'un éther iodhydrique sur un arséniure alcalin, ou par réaction du chlorure d'arsenic sur un radical du zinc.

Les précautions à prendre sont les mêmes que dans le cas de la préparation des phosphines.

Les *radicaux dérivés des carbures* se préparent :

1° Par action directe du métal sur le carbure acétylénique ; on fait agir une douce chaleur.

2° En faisant passer le carbure acétylénique dans une dissolution du sel dont on veut obtenir le radical.

Ces conditions de préparation sont indiquées en détail au chapitre « Radicaux dérivés des carbures. »

Enfin on sait dans quelles conditions générales peuvent se former les *radicaux alcaloïdiques*, obtenus par M. Gal (voir chapitre Ier, p. 8).

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS DES RADICAUX

Les faits exposés précédemment permettent de voir que les radicaux jouissent de propriétés propres au métal ou au corps métalloïdique qui entre dans leur molécule.

On constate en effet, si l'on cherche à rapprocher les radicaux, quant à leurs propriétés physiques, de telles différences entre ces propriétés lorsqu'on passe d'un radical à un autre, qu'on est contraint d'admettre que chacun possède des propriétés spéciales qui les différencient nettement des autres radicaux.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Cependant, en y regardant avec soin, on constate que les différences ne sont point aussi tranchées qu'elles semblent l'être à première vue. Si l'on rapproche deux radicaux, dérivés de deux métaux de la même famille chimique, si de plus ces deux métaux sont doués de la même capacité de saturation, on constate une certaine similitude de propriétés physiques.

Ainsi, étant donné des radicaux différents et de la même série, la densité de ces radicaux croît en même temps que le poids moléculaire du métal qui entre dans le groupement.

Entre les différents radicaux d'un même métal, les relations apparaissent manifestes et nous voyons la densité, le point d'ébullition, s'élever comme ils le font dans la série des carbures, par exemple :

le zinc méthyle	$(C^2H^3)^2Zn^2$	bout à 46°
le zinc éthyle	$(C^4H^5)^2Zn^2$	bout à 118°
le stannométhylium	$(C^2H^3)^4Sn^2$	bout à 78°
le stannéthylium	$(C^4H^5)^4Sn^2$	bout à 181°
le stannotétrapropyle	$(C^6H^7)^4Sn^2$	bout à 222°-225.

Il est facile de concevoir les développements qu'on pourrait donner à cette question des points d'ébullition ; qu'il nous suffise de l'avoir signalée.

D'une manière générale on peut dire que, à quelques exceptions près, les radicaux sont volatils sans décomposition. Cette propriété permet dans certains cas

douteux d'établir la formule vraie de ces composés. Du reste, les chimistes qui ont étudié les radicaux ont presque toujours déterminé la densité de vapeur des corps obtenus par eux et ont réussi ainsi, soit à confirmer une formule déduite déjà de l'existence de certains sels, soit à l'établir d'une manière certaine dans les cas douteux.

Prenons un exemple ; l'aluminium méthyle et l'aluminium éthyle peuvent avoir pour formules :

$$\text{Ou} \left\{ \begin{array}{lll} (C^2H^3)^3Al^2 & \text{ou} & (C^2H^3)^6Al^4 \\ (C^4H^5)^3Al^2. & \text{ou} & (C^4H^5)^6Al^4. \end{array} \right.$$

On a trouvé que la densité de vapeur de l'aluminium méthyle était égale à 240°, à 2,8.

Celle de l'aluminium éthyle, à 234°, à 4,5.

La formule $(C^2H^3)^3Al^2$ exige théoriquement 2,5.

Celle du composé éthylé $(C^4H^5)^3Al^2$ exige 3,9.

La densité de $(C^2H^3)^6Al^4$ serait égale à 5, celle du composé éthylé à 7,8.

Si l'on considère ces chiffres, il est nécessaire d'admettre pour les deux composés les formules $(C^2H^3)^3Al^2$ et $(C^4H^5)^3Al^2$.

Cependant à une température moins élevée, à 160°, la densité de vapeur de l'aluminium méthyle a été trouvée égale à 4,40, valeur qui se rapproche beaucoup de la formule $(C^2H^3)^6Al^4$. D'où l'on peut se demander si ce corps possède deux densités de vapeur, s'il peut exister sous deux états moléculaires distincts, etc. En fait, on peut remarquer qu'une densité prise à 160°, quand le corps bout à 130°, n'est point prise dans des conditions absolument parfaites.

Les formules $(C^2H^3)^3Al^2$, $(C^4H^5)^3Al^2$, etc., sont donc celles que nous adopterons de préférence.

Certains radicaux peuvent être gazeux, tel le bore-méthyle ; on peut toujours dans ce cas prendre la densité gazeuse ; mais ce procédé de détermination de la formule du corps n'est point applicable, quand le radical se volatilise avec décomposition.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Il est moins difficile d'indiquer des propriétés chimiques générales.

Ainsi l'on peut dire que l'*hydrogène*, l'*azote*, le *gaz carbonique*, sont sans action sur les radicaux organo-métalliques. C'est en effet dans un courant de ces gaz qu'on distille un certain nombre d'entre eux.

Cependant quand l'hydrogène naissant est mis en solution acide, en présence de certains radicaux basiques, dérivés de l'éthylène, tels que le bromure de brométhylène-triéthylphosphonium $(C^4H^5Br)(C^4H^5)^3PBr$ ou plus généralement en présence d'un corps de formule $(C^4H^5Br)R^3PBr$, l'hydrogène sépare la moitié du brome et il en résulte la formation d'un bromure tétrasubstitué :

$$(C^4H^5Br)R^3PBr + 2H = HBr + (C^4H^5)R^3PBr,$$

soit

$$\text{Si } R = C^4H^5.$$

on a

$$(C^4H^5)^4PBr.$$

L'*oxygène* agit sur presque tous les radicaux, mais différemment selon les radicaux et selon les circonstances.

Sur certains radicaux son action est nulle.

D'autres s'enflamment en donnant de l'eau, de l'acide carbonique et d'épaisses fumées du produit d'oxydation du métal qui entrait dans le radical. Parfois il reste du charbon et une certaine quantité du métal non oxydé.

Mais si l'action est lente et faible, ce qui tient ou aux propriétés mêmes du du radical qui s'oxyderait difficilement, ou aux conditions dans lesquelles on permet à l'oxydation de se produire en la conduisant avec ménagement, on constate la formation d'un produit d'addition qui est l'oxyde du radical ou même un composé acide :

$$\underbrace{[(C^2H^5)^2As]^2}_{\text{Cacodyle.}} + O^2 = \underbrace{[(C^2H^5)^2As]^2O^2}_{\text{Oxyde de cacodyle.}}.$$

$$[(C^2H^5)^2As]^2 + 3O^2 + H^2O^2 = \underbrace{2[(C^2H^5)^2AsHO^4]}_{\text{Acide cacodylique.}}.$$

Mais le produit acide, l'acide cacodylique, n'est pas simplement un produit d'addition, la molécule est dédoublée. Il en est de même avec le zinc éthyle qui étant un produit saturé, ne peut donner de produits d'addition.

L'action de l'oxygène ou de l'air étant très lente, le zinc éthyle se transforme en un produit cristallisé :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + O^4 = \underbrace{(C^4H^5)^2Zn^2O^4}_{\text{Éthylate de zinc.}},$$

comparable à l'hydrate de zinc dont l'hydrogène aurait été remplacé par l'éthyle ou à l'hydrate de zinc combiné à l'éthylène :

$$\begin{matrix} Zn^2O^2. & H^2O^2 \\ Zn^2O^2.(C^4H^5)^2O^2 & \end{matrix} \text{ ou } Zn^2O^2.H^2O^2.2C^4H^4 = (C^4H^5Zn)^2O^4.$$

L'éthylate de zinc au contact de l'eau donne de l'oxyde de zinc hydraté et de l'alcool :

$$(C^4H^5Zn)^2O^4 + 2H^2O^2 = Zn^2O^2.H^2O^2 + 2C^4H^6O^2.$$

Ce dédoublement du zinc éthyle démontre que le zinc éthyle étant un produit saturé, n'a pas réellement fixé l'oxygène en restant à l'état de zinc éthyle ; du reste nous avons qualifié ce produit d'oxydation *éthylate de zinc* et il doit être écrit :

$$(C^4H^5Zn)O^2,$$

d'où la formule qui représente l'action de l'eau devient :

$$(C^4H^5Zn)O^2 + H^2O^2 = ZnO.HO + C^4H^6O^2.$$

D'après Boutlerow, les radicaux du zinc oxydé, le zinc méthyle, par exemple, auraient pour formule :

$$\left.\begin{matrix} RZn^2 \\ RZn^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

soit :

$$\left.\begin{matrix} (C^2H^3)Zn^2 \\ (C^2H^3)Zn^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Mais la formule qui semble le mieux répondre à cette oxydation est $(C^2H^3)^2Zn^2O^2$.

En effet, la décomposition par l'eau s'accompagne d'un dégagement gazeux :

$$(C^2H^3)^2Zn^2O^2 + 2H^2O^2 = C^2H^4 + C^2H^4O^2 + Zn^2O^2.H^2O^2.$$

L'oxygène agissant librement sur le zinc éthyle, comme lorsqu'il est exposé à l'air, l'enflamme avec production d'oxyde de zinc. Le zinc méthyle se conduit de même.

Les éthylures de potassium et de sodium s'enflamment à l'air. Il en est de même des méthylure et éthylure de magnésium. Les radicaux méthylé, éthylé et propylé de l'aluminium se conduisent de même.

Le bore-méthyle et le bore-éthyle s'enflamment spontanément à l'air, mais lorsque l'action de l'air est progressive, l'oxygène se fixe peu à peu ; c'est ainsi que se forme un composé liquide $(C^4H^5)(C^4H^5O^2)B$ par oxydation lente du boréthyle :

$$(C^4H^5)^3B + 2O^2 = (C^4H^5)(C^4H^5O^2)^2B,$$

produit que l'eau dédouble en alcool et en corps cristallisé :

$$(C^4H^5)(C^4H^5O^2)^2B + 2H^2O^2 = 2C^4H^6O^2 + \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ O^2H \\ O^2H \end{matrix}\right\} B.$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ O^2H \\ O^2H \end{matrix}\right\} B \text{ résulte de } BO^3 3HO + C^4H^4 - H^2O^2.$$

L'action de l'*eau* sur les radicaux est très nette : elle cède son oxygène au métal du radical, et l'hydrogène se fixant sur le reste de la molécule organique donne en carbure saturé :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + 2H^2O^2 = Zn^2O^2.H^2O^2 + 2C^4H^6.$$

L'eau agit donc généralement sur les radicaux de façon à permettre l'obtention d'un certain nombre de carbures saturés.

Ces carbures ne sont pas les seuls dont la formation est possible avec l'aide des radicaux : qu'on fasse réagir par exemple le zinc éthyle, comme l'a fait M. Wurtz, sur l'éthylène bromé, on obtient du bromure de zinc et un carbure éthylénique de la formule du butylène, l'éthyle-vinyle :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + 2C^4H^3Br = 2ZnBr + 2C^8H^8.$$

Lorsqu'on traite les radicaux ou leurs dérivés par les *halogènes*, on peut avoir simplement une addition de l'halogène au composé préexistant :

$$(C^2H^5)^2AsI + I^2 = (C^2H^5)^2AsI^3,$$
$$(C^2H^5)As + Cl^4 = (C^2H^5)AsCl^4,$$
$$R^3P + Cl^2 = R^3PCl^2,$$

ou une addition avec dédoublement :

$$[(C^2H^5)^2As]^2 + Cl^2 = 2(C^2H^5)^2AsCl;$$

un excès de chlore donnerait $(C^2H^5)^2AsCl^3$.

Lorsque le produit est saturé, soit $(C^4H^5)^2Hg^2$, il y a dédoublement, formation d'un sel d'un nouveau radical et d'un éther :

$$(C^4H^5)^2Hg^2 + Br^2 = (C^4H^5)Hg^2Br + C^4H^5Br$$
$$(C^4H^5)^4Sn^2 + I^2 = (C^4H^5)^3Sn^2I + C^4H^5I.$$

L'action peut aller plus loin et le métal être séparé complètement à l'état de sel en même temps que le radical alcoolique donne un éther :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + 2I^2 = 2C^4H^5I + 2ZnI.$$

Les *hydracides* en présence de l'oxyde d'un radical donnent un sel et de l'eau.

En présence d'un acide dérivé d'un radical, l'acide chlorhydrique donne de l'eau, un éther chlorhydrique et un chlorure; c'est ainsi qu'en traitant l'acide cacodylique par un excès de gaz chlorhydrique et en distillant, on a :

$$(C^2H^3)^2AsHO^4 + 3HCl = 2H^2O^2 + C^2H^3Cl + (C^2H^3)AsCl^2.$$

Lorsque les radicaux sont traités par les hydracides concentrés, ils régénèrent le carbure d'hydrogène qui entre dans leur constitution et le sel du métal correspondant. Les radicaux alcooliques sont alors transformés en carbures forméniques :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + 2HCl = 2C^4H^6 + 2ZnCl.$$

Le *soufre* agit sur certains radicaux non saturés pour les transformer en produits saturés ; son action est comparable à celle de l'oxygène, mais le soufre est loin d'agir sur les radicaux avec la même activité que l'oxygène.

Les arsines de la formule du cacodyle $[R^2As]^2$ sous son influence se transforment en un produit de la formule X^3As en se dédoublant :

$$(R^2As)^2 + 3S^2 = 2R^2AsS^3.$$

Il est à remarquer que l'*acide sulfhydrique* n'exerce point sur les radicaux l'action qu'il exercerait sur un sel de métal qu'ils renferment. Lorsqu'il agit sur eux, il n'y a point formation de sulfure métallique : c'est là un caractère important, qui s'ajoute à tous les autres déjà donnés, pour établir que le métal n'est point dans les radicaux au même état que dans les sels, mais que ces composés se conduisent comme de véritables corps simples.

Lorsqu'on le fait réagir sur le chlorure d'arsenmonométhyle, il y a mise en liberté d'acide chlorhydrique et formation de sulfure d'arsenmonométhyle :

$$(C^2H^3)AsCl^2 + H^2S^2 = 2HCl + (C^2H^3)AsS^2.$$

Les sulfhydrates de sulfure donnent de même par distillation avec le chlorure de cacodyle un chlorure, un sulfure et du gaz sulfhydrique :

$$2[(C^2H^3)^2AsCl] + 2(BaS.HS) = 2BaCl + H^2S^2 + \left.\begin{matrix}(C^2H^3)^2As \\ (C^2H^3)^2As\end{matrix}\right\} S^2.$$

L'*acide cyanhydrique* est facilement combinable aux radicaux : on le fait agir sur les oxydes,

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)^2As \\ (C^2H^3)^2As\end{matrix}\right\} O^2 + 2C^2AzH = H^2O^2 + 2[(C^2H^3)^2As.C^2Az],$$

ou on obtient la combinaison du cyanogène avec un radical en mettant en présence l'iodure d'un radical et du cyanure d'argent :

$$(C^4H^5)^2Sn^2I^2 + C^2Az.Ag = AgI + (C^4H^5)^2Sn^2I.C^2Az$$
$$(C^4H^5)^3Sn^2I + C^2Az.Ag = AgI + (C^4H^5)^3Sn^2.C^2Az.$$

Les *acides oxygénés*, minéraux et organiques, tels que les acides sulfurique, phosphorique, iodique, carbonique, acétique, formique, etc., se combinent aux radicaux pour donner des sels. Si le radical sur lequel agit l'acide est un radical saturé, si de plus l'acide est concentré, il y a production d'un radical non saturé qui forme un sel avec l'acide employé, et d'un carbure.

Cette action est la même que celle exercée par l'acide chlorhydrique sur les radicaux saturés ; soit $R = C^{2n}H^{2n+1}$, l'acide $= AH$, on a :

$$R^4M^2 + AH = (R+H) + R^3M^2A.$$

Si l'acide agit sur un oxyde de radical, il se forme un sel et de l'eau.

L'*acide azotique* exerce une action différente de celle des autres acides. Il produit, en général, de véritables explosions, phénomène auquel on devait s'attendre en tenant compte de la grande avidité des radicaux pour l'oxygène. Mais on rencontre aussi certains radicaux qui résistent à son action, tels que ceux du silicium.

C'est ainsi que le silicium méthyle, chauffé à 200° pendant deux jours avec de l'acide azotique fumant, est à peine attaqué. Avec le silicium éthyle l'attaque n'est que partielle à la température de l'ébullition, tandis qu'elle est complète à 180°-190° avec l'acide azotique fumant.

L'*ammoniaque* décompose les sels de certains radicaux, et précipite l'oxyde :

$$(C^4H^5)^2Sn^2I^2 + 2AzH^4O = 2AzH^4I + (C^4H^5)^2Sn^2O^2.$$

Parfois l'action du gaz ammoniac sur les radicaux eux-mêmes est nulle, tandis que dans d'autres circonstances il se forme un carbure saturé :

$$2AzH^3 + (C^4H^5)^2Zn^2 = (AzH^2)^2Zn^2 + 2C^4H^6.$$

L'éthylammine, la toluidine agissent de même sur le zinc éthyle.

De ce mode d'action on doit rapprocher le phénomène constaté par Drechsel et Finkelstein. En faisant passer de l'hydrogène phosphoré dans une dissolution éthérée de zinc éthyle, ils ont observé la production d'une poudre blanche qui au con-

tact de l'eau régénérait du phosphure d'hydrogène et donnait de l'oxyde de zinc. Cette poudre a donc pour formule $(PH^2)^2Zn^2$,

$$(PH^2)^2Zn^2 + 2H^2O^2 = 2PH^3 + Zn^2O^2H^2O^2.$$

M. Gal, après avoir vérifié l'exactitude de la réaction indiquée par Frankland lorsque l'aniline agit sur le zinc éthyle, c'est-à-dire la formation du composé

$$(C^{12}H^5)^2Zn^2H^2Az^2$$

en atomes

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^6H^5)^2 \\ ZnH^2 \end{matrix} \right. = (C^6H^5)^2 = Az - Az = ZnH^2,$$

et l'existence du composé $(PH^2)^2Zn^2$ indiqué plus haut, a été amené à conclure, de l'ensemble de ses expériences personnelles, que l'action du zinc éthyle sur un dérivé ammoniacal, dans lequel tout l'hydrogène n'a point été remplacé, c'est-à-dire d'un dérivé ammoniacal primaire ou secondaire qu'il représente par Am, est représentée par la formule suivante :

$$2Am + (C^4H^5)^2Zn^2 = \underbrace{(Am - H)^2Zn^2}_{\text{Dérivé métallique.}} + 2C^4H^6$$

de même avec les bases phosphorées

$$\underbrace{2Pm}_{\text{Phosphine non saturée.}} + (C^4H^5)^2Zn^2 = (Pm - H)^2Zn^2 + 2C^4H^6.$$

Ces réactions sont énergiques, et doivent être effectuées le zinc éthyle étant en dissolution dans l'éther.

Vraisemblablement, d'autres radicaux peuvent donner des réactions analogues, et il est certain qu'on obtiendra avec d'autres métaux que le zinc des composés comparables à ceux que nous venons de citer.

Les *oxydes* des radicaux s'obtiennent par un procédé simple ; on prépare un chlorure, un bromure ou un iodure de radical, et on le traite par l'*oxyde d'argent* en présence d'eau.

Soit le chlorure d'un radical R^3M^2Cl, on a :

$$R^3M^2Cl + AgO.HO = AgCl + R^3M^2OHO.$$

Soit encore :

$$R^4MI + AgO.HO = AgI + R^4MOHO.$$

Ce mode de formation est préférable à celui qui consiste à faire agir progressivement l'oxygène sur le radical, il a l'avantage d'être plus général.

Dans beaucoup de circonstances on peut faire agir une lessive de potasse ou de soude sur un sel d'un radical.

L'oxyde obtenu sera, suivant la constitution du radical et suivant la condition de réaction, anhydre ou hydraté.

Lorsqu'au lieu de faire agir l'oxyde d'argent sur un sel d'un radical semblable à

l'iodure d'arsonium, par exemple, on le fait réagir sur un radical dérivé de l'éthylène et ayant un caractère basique, la réaction est la suivante :

$$C^4H^4 < \begin{matrix} PR^3Br \\ PR^3Br \end{matrix} + Ag^2O^2 . H^2O^2 = 2AgBr +$$
$$+ C^4H^4 < \begin{matrix} PR^3 . O^2H \\ PR^3 . O^2H \end{matrix}$$

base transformable en sel par l'action des acides

$$C^4H^4 < \begin{matrix} PR^3O^2H \\ PR^3O^2H \end{matrix} + 2HCl = 2H^2O^2 + C^4H^4 < \begin{matrix} PR^3Cl. \\ PR^3Cl. \end{matrix}$$

Les *chlorures de phosphore* exercent sur les radicaux et leurs sels une action marquée :

$$(C^2H^3)^2AsHO^4 + 2PCl^5 = 2PCl^3O^2 + (C^2H^3)^2AsCl + HCl.$$

Par action sur le zinc éthyle, le trichlorure donne de la triéthylphosphine :

$$3[(C^4H^5)^2Zn^2] + 2PCl^3 = 2[(C^4H^5)^3P] + 3Zn^2Cl^2.$$

Le *chlorure de platine* se combine aux phosphines à l'état de sous-chlorure, par l'action du perchlorure de phosphore :

$$2(R^3P) + PtCl^4 = R^3PCl^2 + R^3P . PtCl^2.$$

Le trichlorure de phosphore, combiné au sous-chlorure de platine, donne $PCl^3.PtCl^2$ qui, au contact de l'alcool, se décompose en donnant $PR^3.PtCl^2$.

Les *sels* sont susceptibles d'agir sur les radicaux : 1° en formant un radical du métal du sel, cette réaction constituant même un procédé de préparation pour plusieurs radicaux :

$$2AsCl^3 + (C^{12}H^5)^2Hg^2 = 2HgCl + 2[C^{12}H^5)AsCl],$$

réaction complexe dans laquelle le chlorure d'arsenmonophényle se forme en même temps que du cacodyle phénylique $[(C^{12}H^5)^2As]^2$ qu'on retrouve à l'état de chlorure $(C^{12}H^5)^2AsCl$.

2° En donnant simplement un produit d'addition, véritable sel double, sans apporter aucune modification dans la molécule du radical.

3° En s'ajoutant pour donner un radical nouveau; cette réaction se constate avec les radicaux saturés

$$\underbrace{(C^4H^5)^2Hg^2}_{\text{Mercuréthyle.}} + 2HgCl = \underbrace{2[(C^4H^5)HgCl.]}_{\text{Chlorure de mercurosoéthyle.}}$$

Il est utile de parler spécialement de certains radicaux, car ils possèdent des propriétés telles qu'il est nécessaire de les présenter à part :

Les dérivés du *potassium* et du *sodium* donnent avec le gaz carbonique, par

combinaison totale, un sel alcalin, dont l'acide contient 2 équivalents de carbone de plus que le radical :

$$\underbrace{C^4H^5Na}_{\text{Sodium éthyle.}} + C^2O^4 = \underbrace{C^6H^5NaO^4}_{\text{Propionate de soude.}}$$

Le dérivé méthylé donnerait un acétate; en général R égalant $C^{2n}H^{2n+1}$, un radical RM donne

$$(C^{2n}H^{2n+1})M + C^2O^4 = C^{2n+2}H^{2n+1}MO^4.$$

Les *radicaux du soufre, du sélénium et du tellure* de la formule

$$X^2S^2, X^2Se^2, X^2Te^2,$$

tels que $(C^4H^5)^2S^2$, le sulfure d'éthyle, ne présentent plus pour l'*oxygène libre* la même avidité que la majorité des radicaux, cependant le tellurméthyle fume à l'air.

L'*eau* ne les décompose pas comme elle fait du zinc éthyle, pour régénérer un produit oxydé et un carbure.

Les 3 radicaux méthylés sont liquides et plus denses que l'eau; leurs propriétés aussi bien que leur mode de formation étant communes, il suffira d'indiquer les propriétés principales des dérivés du sulfure de méthyle, éther méthylsulfhydrique.

L'acide azotique l'oxyde; il se forme :

$$(C^2H^3)^2S^2 + O^2 = \underbrace{(C^2H^3)^2S^2O^2.}_{\substack{\text{Oxysulfure de méthyle}\\ \text{ou oxyde de diméthylsulfine.}}}$$

Le chlore l'enflamme : mais l'action étant modérée, il se forme d'abord

$$(C^2H^3)^2S^2 + 4Cl = 2HCl + (C^2H^2Cl)^2S^2$$

puis

$$(C^2H^2Cl)^2S^2 + 4Cl = 2HCl + (C^2HCl^2)^2S^2.$$

$(C^2HCl^2)S^2$ n'absorbe plus de chlore à la lumière diffuse, mais à la lumière solaire directe l'action continue et il se forme

$$(C^2HCl^2)^2S^2 + 2Cl = (C^2Cl^3)^2S^2 + HCl.$$

La réaction est complexe, il se forme du chlorure de soufre et du chlorure de carbone C^2Cl^4.

Il se combine au sublimé, à l'iodure mercurique et au chlorure de platine :

$$(C^2H^3)^2S^2 + 2HgCl = (C^2H^3)^2S^2,Hg^2Cl^2$$
$$(C^2H^3)^2S^2 + 2HgI = (C^2H^3)^2S^2,Hg^2I^2$$
$$(C^2H^3)^2S^2 + PtCl^4 = (C^2H^3)^2S^2,PtCl^4.$$

De même que le sulfure de méthyle fixe O^2, il se combine à Br^2. L'action du brome étant conduite avec soin et arrêtée à temps, on a $(C^2H^3)^2S^2Br^2$, *bromure de diméthylsulfine*, qui, traité par l'oxyde d'argent humide, donnera l'oxyde

$$(C^2H^3)^2S^2Br^2 + Ag^2O^2H^2O^2 = 2AgBr + H^2O^2 + (C^2H^3)^2S^2O^2.$$

lequel est susceptible d'être combiné à l'acide azotique pour donner un azotate $(C^2H^3)^2S^2O^2.AzO^5HO$, qui, chauffé à 100° avec de l'acide sulfurique, donne de la *diméthylsulfone* $(C^2H^3)^2S^2O^4$.

Comme les autres radicaux non saturés, il fixe les éthers iodhydriques :

$$\underset{}{(C^2H^3)^2S^2 + C^2H^3I} = \underbrace{(C^2H^3)^3S^2I.}_{\text{Iodure de triméthylsulfine.}}$$

$$(C^2H^3)^2S^2 + C^4H^5I = \underbrace{(C^4H^5)(C^2H^3)^2S^2I.}_{\text{Iodure d'éthyldiméthylsulfine.}}$$

A 100° il se combine au bromure d'éthylène par un simple phénomène d'addition :

$$2(C^2H^3)^2S^2 + C^4H^4Br^2 = C^4H^4.2(C^2H^3)^2.S^4Br^2 = C^{12}H^{16}S^4Br^2.$$

Ces réactions suffisent pour montrer que ces éthers sont de véritables radicaux, parce que, conformément à la théorie générale, ils se conduisent comme des corps non saturés et sont susceptibles de donner des produits d'addition dans lesquels ils jouent le rôle de corps simples.

Les phosphines, les arsines et les stibines présentant des propriétés spéciales, nous y reviendrons de nouveau.

Phosphines. — Par l'hydrogène phosphoré PH^3 elles se rapprochent des dérivés de l'ammoniaque. Du reste, l'hydrogène phosphoré s'unit aux hydracides, mais ces combinaisons sont peu stables, certaines n'existant même que sous pression, comme le chlorhydrate obtenu par M. Ogier.

La classification des phosphines est parallèle à celle des amines; mais on remarque que les phosphines ont, contrairement aux amines, une tendance d'autant plus marquée à se combiner aux acides que le nombre de radicaux alcooliques substitués à l'hydrogène est plus grand.

Le produit phosphoré saturé répond à PX^5, et est un hydrate d'oxyde de phosphonium, soit en prenant le dérivé éthylé $(C^4H^5)^4P.O^2H$; mais la stabilité de ce composé est faible, car, chauffé en solution suffisamment concentrée, il se dédouble

$$\underbrace{(C^4H^5)^4PO^2H}_{\text{Hydrate d'oxyde de tétréthylphosphonium.}} = C^4H^6 + \underbrace{(C^4H^5)^3P.O^2.}_{\text{Oxyde de triéthylphosphine.}}$$

L'oxyde donne un sel avec les acides

$$R^3PO^2 + 2HCl = H^2O^2 + R^3PCl^2.$$

La combinaison d'une phosphine avec l'hydrogène ou le soufre ne peut être directe, les phosphines conservant les mêmes aptitudes chimiques que PCl^3 leur générateur.

En résumé, on peut dire que les principales propriétés des phosphines sont les suivantes :

1° Elles se combinent aux hydracides, et il en résulte des sels de phosphonium

$$(C^4H^5)^2HP + HI = \underbrace{(C^4H^5)^2HP.HI.}_{\text{Iodure de diéthylphosphonium.}}$$

2° Les phosphines tertiaires se combinent aux éthers iodhydriques

$$(C^4H^5)^3P + C^4H^5I = \underbrace{(C^4H^5)^4PI.}_{\text{Iodure de tétréthylphosphine.}}$$

$$(C^4H^5)^3P + C^2H^3I = \underbrace{(C^4H^5)^3(C^2H^3)PI.}_{\text{Iodure de méthyltriéthylphosphonium.}}$$

On peut en séparer l'hydrate d'un posphonium quaternaire.

3° Les phosphines tertiaires s'unissent à 2 équivalents de chlore, de brome ou d'iode :

$$(C^4H^5)^3P + I^2 = (C^4H^5)^3P.I^2.$$

4° Elles s'unissent de même à 2 équivalents de soufre, de sélénium, de tellure ou d'oxygène. Avec l'oxygène on a un oxyde

$$(C^4H^5)^3P + O^2 = \underbrace{(C^4H^5)^3PO^2.}_{\text{Oxyde de triéthylphosphine.}}$$

5° Avec une phosphine secondaire et une phosphine primaire l'oxygène donne des produits acides :

$$(C^4H^5)^2HP + O^4 = \underbrace{(C^4H^5)^2HPO^4.}_{\text{Acide diéthylphosphinique.}}$$

$$(C^4H^5)H^2P + O^6 = \underbrace{(C^4H^5)H^2PO^6.}_{\text{Acide monéthylphosphinique.}}$$

6° Les hydrates quaternaires donnent à la distillation l'oxyde d'une phosphine tertiaire et un carbure saturé :

$$(C^4H^5)^4PO.HO = (C^4H^5)^3PO^2 + C^4H^6.$$

Nous ne parlerons point spécialement ici des phosphines aromatiques : elles seront étudiées au chapitre *Phosphines*, dans la seconde partie.

Arsines. — A ce qui a déjà été dit des arsines, nous ajouterons que certaines arsines ne rentrent point dans le type général AsX^3 ou AsX^5.

Le cacodyle de la formule $[(C^2H^3)^2As]^2$ dérive de $AsH^3 + AsH^3 - H^2$, ou de $H^2As - AsH^2$, et la constitution de ce composé est représentée par $R^2As - AsR^2$.

Les propriétés des arsines sont les suivantes :

1° Les arsines ne se combinent point aux hydracides.

2° Elles se combinent aux éthers iodhydriques pour donner un iodure d'arsonium quaternaire

$$(C^4H^5)^3As + C^4H^5I = (C^4H^5)^4AsI$$

dont on peut retirer un hydrate par action de l'oxyde d'argent et de l'eau.

3° S'unissent à 2 équivalents de chlore, de brome, d'iode ou de soufre, de sélénium, de tellure, d'oxygène.

4° A la distillation les hydrates d'oxyde d'arsénium se décomposent comme les hydrates d'ammonium, c'est-à-dire donnent de l'eau avec une arsine tertiaire et un carbure contenant 1 équivalent d'hydrogène de moins que le radical, ou encore 1 équivalent du carbure qui entrait dans le composé quaternaire

$$(C^4H^5)^4AsO.HO = H^2O^2 + (C^4H^5)^3As + C^4H^4.$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ (C^4H^4)^4H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AsO.HO = H^2O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ (C^4H^4)^3H \\ H \end{matrix}\right\} As + C^4H^4.$$

Stibines. — Les stibines ont été obtenues par Lœwig et Schweizer.

Le composé triéthylé à l'état d'iodure a donné, sous l'influence de l'action du zinc éthyle, le composé pentéthylé, c'est-à-dire le produit saturé

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + (C^4H^5)^3SbI^2 = Zn^2I^2 + (C^4H^5)^5Sb.$$

Les principales propriétés des stibines tertiaires sont les suivantes :

1° Les stibines tertiaires ne se combinent pas aux hydracides.

2° Elles se combinent aux éthers iodhydriques. Aussi, lorsqu'on ajoute de l'éther éthyliodhydrique au stibtriéthyle, il se produit, au bout de peu de temps, une combinaison cristallisée qui est l'iodure de tétréthylstibium ou de stibéthylium. On peut de cet iodure séparer par l'oxyde d'argent et l'eau un oxyde analogue comme alcalinité et comme propriétés à la potasse.

3° Elles se combinent directement au soufre, au sélénium et à l'iode, en donnant des produits cristallisés :

$$(C^4H^5)^3SbS^2 \quad (C^4H^5)^3SbSe^2 \quad (C^4H^5)^3SbI^2;$$

4° L'air oxyde les stibines tertiaires et les enflamme ; mais, si l'action oxydante est produite très lentement, on obtient un oxyde, et un acide analogue aux acides dérivés des arsines et des phosphines.

Soit l'oxyde $(C^4H^5)^3Sb + O^2 = (C^4H^5)^3SbO^2$;

5° L'oxyde d'une stibine tertiaire, soit l'oxyde de triéthylstibine $(C^4H^5)^3SbO^2$, s'unit aux acides :

$$(C^4H^5)^3SbO^2 + 2HCl = (C^4H^5)^3SbCl^2 + H^2O^2.$$
$$(C^4H^5)^3SbO^2 + S^2H^2O^8 = (C^4H^5)^3SbO^2.S^2O^6 + H^2O^2.$$

DEUXIÈME PARTIE

DESCRIPTION DES RADICAUX

CHAPITRE PREMIER

RADICAUX DE LA PREMIÈRE SÉRIE

Formule générale MX.

Nous donnerons à chaque série la formule générale, cette formule répondant au produit saturé, X étant un corps monovalent quelconque.

Radicaux dérivés du potassium, de sodium et du lithium.

POTASSIUM MÉTHYLE.

Form. $\begin{cases} \text{Éq.} & C^2H^3K \\ \text{At.} & CH^3-K \end{cases}$

POTASSIUM ÉTHYLE.

Form. $\begin{cases} \text{Éq.} & C^4H^5K \\ \text{At.} & C^2H^5-K. \end{cases}$

Syn. : kaliméthyle, kaliéthyle.

Formation : 1° Par action du mercure méthyle ou éthyle sur le potassium (Buckton),

$$(C^2H^3)^2Hg^2 + K^2 = Hg^2 + 2C^2H^3K$$
$$(C^4H^5)^2Hg^2 + K^2 = Hg^2 + 2C^4H^5K.$$

2° Lorsqu'on abandonne pendant quelque temps dans des tubes scellés à la lampe du potassium et du zinc éthyle, on obtient de l'éthylure de potassium, ou potassium éthyle.

Le potassium méthyle est formé dans les mêmes conditions, en remplaçant le zinc éthyle par le zinc méthyle :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + K^2 = 2C^4H^5K + Zn^2$$
$$(C^2H^3)^2Zn^2 + K^2 = 2C^2H^3K + Zn^2.$$

Préparation. — Nous ne donnerons que la préparation du potassium éthyle, le potassium méthyle s'obtenant dans les mêmes conditions et demandant à être préparé avec les mêmes précautions.

Lorsqu'on prépare le potassium éthyle par le second procédé de formation, action du zinc éthyle sur le potassium, comme la réaction est très vive et que des explosions sont à craindre, on ne doit déterminer la réaction que dans des tubes remplis de gaz d'éclairage puis scellés à la lampe et maintenus dans l'eau froide. La réaction se produit alors peu à peu et le zinc se dépose en même temps qu'il se forme du potassium éthyle. Mais le corps obtenu n'est pas du potassium éthyle pur, c'est une combinaison de potassium éthyle et de zinc éthyle représentée par la formule $(C^4H^5K)(C^4H^5)^2Zn^2$ (*). Cette combinaison est cristallisable, très oxydable et susceptible de s'enflammer à l'air.

Propriétés. — De la combinaison complexe de potassium éthyle et de zinc éthyle on ne peut séparer le potassium éthyle pur. La chaleur décomposerait ce composé en dégageant l'hydrogène et le carbone.

C'est même pour cette raison qu'on ne peut préparer le potassium éthyle par réaction du potassium sur l'éther éthyliodhydrique, car à la température où le métal réagirait sur l'éther, l'iodure d'éthyle réagirait à son tour, sur le radical formé, conformément à l'équation suivante :

$$C^4H^5K + C^4H^5I = KI + C^4H^6 + C^4H^4.$$

La propriété la plus importante du potassium éthyle et du potassium méthyle est de se combiner à l'acide carbonique :

$$C^4H^5K + C^2O^4 = \underbrace{C^6H^5KO^4.}_{\text{Propionate de potasse.}}$$

C'est donc un corps susceptible de donner de l'acide propionique.

Le potassium méthyle donne de même l'acide qui diffère de l'acide propionique par C^2H^2, c'est-à-dire l'acide acétique,

$$C^2H^3K + C^2O^4 = \underbrace{C^4H^3KO^4.}_{\text{Acétate de potasse.}}$$

Ces composés ont été étudiés par Buckton et par Wanklyn.

(*) On a admis aussi pour ce corps la formule $(C^4H^5K)^2(C^4H^5)^2Zn^2$.

SODIUM MÉTHYLE.

Form. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. } C^2H^3Na \\ \text{At. } CH^3-Na \end{array} \right.$

SODIUM ÉTHYLE.

Form. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. } C^4H^5Na \\ \text{At. } C^2H^5-Na. \end{array} \right.$

Lorsqu'on met en présence le sodium et l'éther iodhydrique sec, il ne s'exerce aucune réaction à des températures inférieures à 100°; lorsqu'on ajoute de l'éther, une réaction se manifeste mais sans formation de sodium éthyle.

Pour obtenir le sodium éthyle il faut se placer dans les conditions suivantes :

Formation : 1° Le sodium éthyle a été formé par réaction du mercure éthyle sur le sodium,

$$(C^4H^5)^2Hg^2 + Na^2 = Hg^2 + 2C^4H^5Na.$$

2° Il est obtenu, comme le potassium éthyle, par action du zinc éthyle sur le sodium en tubes scellés remplis d'hydrogène ou de gaz d'éclairage et maintenus dans l'eau froide pendant plusieurs jours. Les tubes contiennent alors l'excès de zinc éthyle et la combinaison

$$(C^4H^5Na)(C^4H^5)^2Zn^2.$$

Propriétés. — La combinaison de zinc éthyle et de sodium éthyle se sépare par refroidissement à 0° en belles tables rhomboïdales, fusibles à 27°, qui sous l'influence de l'eau dégagent de l'éthane.

On ne réussit point à isoler le sodium éthyle à l'état libre; la chaleur décompose le produit mixte de zinc éthyle et de sodium éthyle, en laissant un résidu de sodium et de zinc exempt de charbon.

Cette combinaison est très oxydable, elle s'enflamme à l'air (Cahours) et est décomposable par l'eau. Elle se combine au gaz carbonique et donne du propionate de soude (Wanklyn).

La combinaison méthylée donnerait de même de l'acétate; en présence du mercure et du zinc, il se fait un amalgame de sodium et du zinc éthyle :

$$2C^4H^5Na + Hg^2 + Zn^2 = Hg^2Na^2 + (C^4H^5)^2Zn^2.$$

Chauffée avec du mercure, en présence de fer, de cuivre ou d'argent, elle donne du mercure éthyle $(C^4H^5)^2Hg^2$ et un amalgame de sodium; le fer, le cuivre et l'argent semblent donc ne pas intervenir dans la réaction; mais si, dans les mêmes conditions, on remplace l'un de ces métaux par du magnésium, il se forme du magnésium éthyle.

En chauffant le sodium éthyle avec l'oxyde de carbone, on a de la propione $C^2O^2(C^4H^5)^2$ (Wanklyn); le sodium méthyle donnerait $C^2O^2(C^2H^3)^2$, soit $C^2H^3-C^2O^2-C^2H^3$ l'acétone.

Le *lithium* se comporte comme le potassium et le sodium et donne des composés analogues.

CHAPITRE II

RADICAUX DE LA DEUXIÈME SÉRIE

Formule générale M^2X^2.

Radicaux dérivés du glucinium, du magnésium, du zinc, du cadmium et du mercure.

I

Radicaux dérivés du glucinium.

GLUCINIUM ÉTHYLE.

Form. { Éq. $(C^4H^5)^2Gl^2$
{ At. $(C^2H^5)Gl = C^2H^5 - Gl - C^2H^5$.

Formation. — 1° Par action du glucinium au-dessus de 100° sur l'éther éthyliodhydrique.

2° Par action du mercure éthyle sur le glucinium, en lames minces à 130° (Cahours).

Lorsqu'on opère par le premier procédé de formation, on obtient un produit solide qui fournit par la distillation un liquide décomposant l'eau avec explosion. Ce composé contient du glucinium éthyle, mais n'est point le glucinium éthyle pur.

Préparé par le second procédé, le glucinium éthyle présente les propriétés suivantes :

C'est un liquide incolore, fumant à l'air, inflammable à l'air par une faible élévation de température.

Il bout à 185°-188°.

L'eau et l'alcool le décomposent.

GLUCINIUM PROPYLE.

Form. { Éq. $(C^6H^7)^2Gl^2$
At. $(C^3H^7)^2Gl = C^3H^7 - Gl - C^3H^7$.

Formation. — Les procédés de formation sont les mêmes que ceux du glucinium éthyle.

C'est un liquide qui fume à l'air, mais qui ne s'y enflamme pas.

Il bout à 244°-246° (Cahours).

II

Radicaux dérivés du magnésium.

MAGNÉSIUM MÉTHYLE.

Form. { Éq. $(C^2H^3Mg)^2$
At. $(CH^3)^2Mg = CH^3 - Mg - CH^3$.

Cette formule, semblable à celle du glucinium éthyle, est aussi la même que celle des radicaux du zinc.

L'analogie que l'on constate entre le zinc et le magnésium se constate dans leurs dérivés organiques aussi bien que dans les composés métalliques. Avec les composés organiques le magnésium ne semble susceptible de donner qu'un seul groupement : X^2Mg^2.

Toutes les tentatives n'ont donné qu'un seul composé méthylique ou éthylique.

Formation. — Le magnésium en poudre réagit énergiquement sur l'éther méthyliodhydrique. Il y a élévation de température et formation d'une masse blanche, qui par distillation dans l'hydrogène fournit de l'iodure de méthyle et du magnésium méthyle.

On prend les précautions indiquées à la préparation du magnésium éthyle.

Propriétés. — C'est un liquide mobile, odorant, spontanément inflammable à l'air, décomposant l'eau avec production de formène, en déposant des flocons de magnésie.

Les réactions qui se produisent dans la préparation du magnésium méthyle aussi bien que dans la préparation du magnésium éthyle, rendent la formation de ces corps comparable à celle du zinc éthyle et peuvent être formulées d'une manière semblable (Cahours).

MAGNÉSIUM ÉTHYLE.

Form. { Éq. $(C^4H^5)^2Mg^2$
At. $(C^2H^5)^2Mg = C^2H^5 - Mg - C^2H^5$.

Formation. — Le magnésium éthyle se forme : 1° Par action du magnésium en poudre sur l'éther éthyliodhydrique (Cahours).

2° Par action du magnésium en présence du mercure sur la combinaison du sodium éthyle et du zinc éthyle (Wanklyn, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXL, p. 353).

La réaction du magnésium sur l'iodure d'éthyle s'effectue à froid lentement, mais cependant d'une manière complète (Hallwachs et Schafarik, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CIX, p. 206).

Préparation. — M. Cahours le prépare comme il suit :

La réaction exercée par l'éther iodhydrique sur le magnésium étant très vive, doit d'abord être modérée par refroidissement. On chauffe ensuite pour la terminer à 120°-130°.

Après refroidissement, on trouve dans les tubes où la réaction a été produite, une masse blanche, mélange d'iodure de magnésium et d'iodure d'éthyle, et un liquide, le magnésium éthyle, mélangé d'iodure d'éthyle.

Ce liquide est purifié par distillation dans l'hydrogène : on a recours à la distillation fractionnée, le point d'ébullition du magnésium éthyle étant supérieur à celui de l'iodure d'éthyle.

Néanmoins une séparation absolue est difficile à effectuer, et à l'analyse on trouve un chiffre de carbone un peu faible, ce qui tient à la présence d'un peu d'éther iodhydrique.

Malgré cette différence, la réaction du produit, son mode de production, ses analogies avec le zinc éthyle sont telles qu'aucun doute ne peut être conservé sur la formule $(C^4H^5)^2Mg^2$.

Propriétés. — Le magnésium éthyle est un liquide incolore, volatil, doué d'une odeur alliacée, et dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'éther éthyliodhydrique. Il s'enflamme à l'air et décompose avec violence l'eau sur laquelle on le projette.

Il n'est pas douteux que par une oxydation très ménagée on n'obtienne $(C^4H^5)^2O^2.Mg^2$, soit $(C^4H^5)(C^4H^5O^2)Mg^2$, puis un second composé plus oxydé $C^4H^5MgO^2$, l'éthylate de magnésie ; mais la molécule de magnésium éthyle serait alors dissociée :

$$(C^4H^5)^2Mg^2 + 2O^2 = 2C^4H^5MgO^2.$$

Pendant la préparation du magnésium éthyle il se produit une grande quantité de gaz partiellement absorbable par le brome.

La partie non absorbable se liquéfie par un froid intense et semble être C^8H^{10}.

Les réactions sont représentées par les formules suivantes :

$$2C^4H^5I + 2Mg^2 = (C^4H^5Mg)^2 + 2MgI$$
$$2C^4H^5I + Mg^2 = 2MgI + C^8H^{10}$$
$$C^8H^{10} = C^4H^4 + C^4H^6.$$

III

Radicaux dérivés du zinc.

HISTORIQUE.

Les composés organiques formés par le zinc, avec le méthyle et l'éthyle, furent découverts en 1849, par M. Frankland.

En cherchant à isoler les radicaux alcooliques libres, il constata la production, dans une atmosphère d'hydrogène, de composés liquides qui prenaient feu spontanément à l'air en déposant des fumées blanches d'oxyde de zinc. L'eau décomposait ces corps en oxyde de zinc hydraté et en carbures saturés. M. Frankland tira de ces faits la conclusion que par l'action des éthers iodhydriques sur le zinc, il se formait des composés analogues au cacodyle ; de plus, il fut conduit à penser que l'arsenic et l'étain agissant sur les éthers iodhydriques donneraient des combinaisons semblables au cacodyle.

Constitution des radicaux du zinc. — Ce qui caractérise les radicaux du zinc, découverts par Frankland, comme du reste les autres radicaux de cette série, c'est qu'ils ne donnent point de produits d'addition, mais seulement des produits de substitution et de dédoublement.

Cette propriété tient à ce que, dans les composés du zinc, la capacité de saturation de ce métal est satisfaite ; Zn^2 est bivalent, donc un composé saturé du zinc aura pour formule $R' - Zn^2 - R'$, soit $(RZn)^2$; la formule du zinc méthyle est en effet $(C^2H^3Zn)^2$ ou $(C^2H^3)^2Zn^2$.

Malgré cette qualité de composés saturés, ces corps se conduisent cependant comme des radicaux ; ils se combinent directement aux autres corps en se dédoublant, parce qu'ils répondent à un état d'équilibre moindre que celui des composés nouveaux qui se forment :

$$(RZn)^2 \text{ ou } R - Zn^2 - R + Cl^4 = Zn^2Cl^2 + 2KCl$$
$$C^2H^3 - Zn^2 - C^2H^3 + Cl^4 = Zn^2Cl^2 + 2C^2H^3Cl$$
$$(RZn)^2 + H^2O^2 = Zn^2O^2 + 2RH.$$

Mais les radicaux du zinc peuvent se combiner à des composés incomplets, ainsi le bioxyde d'azote donne avec le zinc éthyle $(C^4H^5)^2Zn^2.(AzO^2)^2$, que l'eau décompose en acide dinitroéthylique.

Le groupement $Az^2O^4.C^4H^5$ peut être considéré comme monovalent, et dès lors ce

corps rentre dans la formule générale $(RZn)^2$; ou R^2Zn^2, on écrirait en effet $(Az^2O^4.C^4H^5)'(C^4H^5)'Zn^2$.

Ce qui montre que cette formule de constitution répond bien à la vérité, est le mode d'action de l'eau sur ce corps.

Avec le zinc éthyle on a :

$$C^4H^5.C^4H^5.Zn^2 + H^2O^2 = Zn^2O^2 + C^4H^5.H + C^4H^5.H.$$

Ici on a :

$$(Az^2O^4.C^4H^5)'C^4H^5.Zn^2 + H^2O^2 = Zn^2O^2 + \underbrace{Az^2O^4.C^4H^5.H}_{\text{Acide dinitroéthilique.}} + C^4H^5.H.$$

Remarquons que par l'action lente de l'oxygène on obtient un produit $(C^4H^5Zn)^2O^2$ qui ne saurait, d'après ses propriétés, être considéré comme de l'oxyde de zinc éthyle.

ZINC MÉTHYLE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } (C^2H^3)^2Zn^2 \\ \text{At. } (CH^3)^2Zn = CH^3 - Zn - CH^3. \end{cases}$$

Le zinc méthyle ou zinco-méthyle a été découvert par M. Frankland (1849, *Ann. der Chem. Pharm.*, LXXI, 212).

Formation. — 1° Il s'obtient lorsqu'on décompose, à 130° (Cahours) ou 150°, l'éther méthyliodhydrique par du zinc métallique dans un tube scellé à la lampe. Il se forme de l'hydrure d'éthylène et un produit solide blanc et cristallin qui donne du zinc méthyle quand on le distille dans l'hydrogène :

$$2Zn^2 + 2C^2H^3I = (C^2H^3)^2Zn^2 + Zn^2I^2.$$

2° On peut employer une dissolution éthérée d'éther méthyliodhydrique, mais le zinc méthyle se trouve alors mélangé à une certaine quantité d'éther dont il est impossible de le débarrasser complètement par distillation, vu le voisinage des points d'ébullition (Wanklyn).

Il forme avec l'éther ordinaire $(C^2H^3Zn)^2C^8H^{10}O^2$, et avec l'éther méthylique $(C^2H^3Zn)^2C^4H^6O^2$.

3° On chauffe 24 heures à 120° du mercure méthyle avec du zinc (Frankland) :

$$(C^2H^3Hg)^2 + Zn^2 = (C^2H^3Zn)^2 + Hg^2.$$

4° On traite l'éther métyliodhydrique par un mélange de zinc et de cuivre en poudre (Gladstone Tribe).

Préparation. — Il est utile, dans la préparation du zinc méthyle, d'employer du zinc bien décapé et en quantité telle qu'il ne soit pas recouvert par l'éther iodhydrique. Le tube peut être presque rempli de zinc et à moitié rempli d'éther ; on chauffe à 100° seulement (Boutlerow), et pendant plusieurs jours, en ayant

soin d'ouvrir le tube après 10 heures environ de chauffe. Dans ces conditions la transformation de l'éther méthyliodhydrique est complète.

Mais de tous les modes de préparation le meilleur est celui qui consiste à remplacer le zinc par un alliage de zinc et de sodium. Le mélange fait, on attend une heure avant de fermer le tube, on chauffe ensuite et la réaction peut être effectuée complètement en 3 ou 4 heures.

Pour séparer le zinc méthyle on distille dans un courant d'acide carbonique.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, bouillant à 46°, doué d'une odeur irritante, et s'enflammant spontanément à l'air lorsqu'il n'est pas mélangé d'hydrure d'éthylène ou de formène. Sa flamme abandonne un dépôt de zinc métallique lorsqu'on la reçoit sur un corps froid; ces taches de zinc sont faciles à caractériser, car l'acide chlorhydrique les dissout avec une grande facilité.

La densité à 10°,5 est 1,386.

Les vapeurs sont vénéneuses.

Le zinc méthyle décompose l'eau avec presque autant d'énergie que le potassium, il se forme du formène et de l'oxyde de zinc :

$$(C^2H^3)^2Zn^2 + 2H^2O^2 = 2C^2H^4 + 2ZnO.HO.$$

En présence d'éther, la réaction est plus lente et la décomposition très régulière.

Lorsqu'on oxyde le zinc méthyle lentement, on évite l'inflammation et on obtient de beaux cristaux de zinc oxyméthylé ou méthylate de zinc :

$$(C^2H^3Zn)^2 + O^2 = (C^2H^3Zn)^2O^2 \text{ en atomes } (CH^2 + Zn)(CH^3O).$$

Certains chimistes ont même admis la formation par une oxydation plus marquée de

$$(C^2H^3Zn)^2 + O^4 = (C^2H^3Zn)^2O^4.$$

$$\text{En atomes.} \left\{ \begin{matrix} CH^3O \\ CH^3O \end{matrix} \right\} Zn''.$$

L'eau donne avec $(C^2H^3Zn)^2O^2$ de l'hydrate de zinc du formène et de l'alcool méthylique :

$$(C^2H^3)^2Zn^2O^2 + 2H^2O^2 = C^2H^4 + C^2H^4O^2 + 2ZnO.HO.$$

De même, on obtient du formène en traitant le zinc méthyle par l'alcool méthylique :

$$C^2H^4O^2 + (C^2H^3)^2Zn^2 = (C^2H^3)^2Zn^2O^2 + C^2H^4.$$

On a dit aussi qu'un excès d'alcool méthylique donnerait

$$2C^2H^4O^2 + (C^2H^3)^2Zn^2 = (C^2H^3)^2Zn^2O^4 + 2C^2H^4.$$

Le composé $(C^2H^3)(C^2H^3O^2)Zn^2$ s'obtient encore en très beaux cristaux, en faisant réagir le zinc méthyle sur l'éther silicique (Ladenburg).

L'ammoniaque donne avec le zinc méthyle de l'amidure de zinc :

$$(C^2H^3)^2Zn^2 + 2AzH^3 = 2C^2H^4 + [AzH^2]^2Zn^2.$$

L'iode donne d'abord

$$(C^2H^3)^2Zn^2 + I^2 = (C^2H^3).Zn^2I + C^2H^3I,$$

puis, sous pression à 150°, l'iodométhylure de zinc donne de l'iodure de zinc et de l'hydrure d'éthylène :

$$(C^2H^3)Zn^2I + C^2H^3I = 2ZnI + C^4H^6.$$

Le zinc méthyle en solution éthérée absorbe le gaz sulfureux sec et donne du méthylthionate de zinc (Hobson).

Il s'unit au sulfure de carbone et donne le composé $C^6H^6S^4Zn^2$ (Grabowski).

Il absorbe le bioxyde d'azote pour donner du dinitrométhylate de zinc ; les cristaux qu'on obtient alors sont un mélange de ce sel et de zinc méthyle,

$$(C^2H^3)^2Zn^2 + (C^2H^3)(C^2H^3Az^2O^4)Zn^2.$$

L'eau les décompose en formène et en dinitrométhylate de zinc basique, la décomposition portant sur le zinc méthyle seul (Frankland).

Il absorbe l'oxychlorure de carbone et donne alors des masses cristallines blanches qui, au contact de l'eau, dégagent de l'oxyde de carbone, probablement du formène, avec formation d'un liquide qui semble être un mélange d'alcool propylique et butylique. Le point d'ébullition de ce liquide est voisin de 80° (Boutlerow).

On peut facilement remplacer le méthyle par d'autres radicaux et fixer en même temps le méthyle sur d'autres corps. C'est ainsi qu'on passe de l'éther borique au bore méthyle :

$$2(C^4H^5O^2)^3B + 3[(C^2H^3)^2Zn^2] = (C^2H^3)^3B^2 + 3[(C^4H^5O)^2Zn^2].$$

Nous reviendrons sur cette propriété générale des radicaux organo-métalliques en étudiant le zinc éthyle.

ZINC ÉTHYLE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } (C^4H^5)^2Zn^2 \\ \text{At. } (C^2H^5)^2Zn = C^2H^5 - Zn - C^2H^5. \end{cases}$$

Comme le zinc méthyle, le zinc éthyle a été obtenu par M. Frankland.

Formation. — 1° On traite l'éther éthyliodhydrique par le zinc, ou mieux par l'alliage de zinc et de sodium, sous pression.

2° Par action d'un amalgame de zinc sur le sodium éthyle (Wanklyn) :

$$2C^4H^5Na + Zn^2Hg^2 = Hg^2Na^2 + (C^4H^5)^2Zn^2.$$

Mais le zinc éthyle est nécessaire pour préparer le sodium éthyle. Cette réaction constitue cependant, et c'est là ce qu'il faut remarquer, un procédé de préparation d'un certain nombre d'autres radicaux organo-métalliques.

3° Par action du zinc sur le mercure éthyle :

$$(C^4H^5)^2Hg^2 + Zn^2 = Hg^2 + (C^4H^5)^2Zn^2.$$

4° Par action de l'éther éthylc bromhydrique sur le zinc (H. Wichelhaus) :

Préparation. — La préparation du zinc éthyle a, historiquement parlant, une grande importance; le zinc éthyle présente de plus une importance spéciale, vu la multiplicité des réactions dans lesquelles on l'utilise; ces raisons sont suffisantes pour motiver l'indication de plusieurs procédés de préparation.

1° Lorsqu'on opère en petit, on chauffe pendant 15 à 20 heures à 120° ou à 130° un mélange d'iodure d'éthyle et de zinc dans des tubes de verre scellés à la lampe. Ce procédé donne peu de produit.

2° Lorsqu'on opère en grand, on peut utiliser l'appareil dont s'est servi M. Frankland en 1854, procédé qui constitue un progrès réel sur le mode de préparation indiqué à l'origine.

Nous rapporterons ce procédé à cause de son importance historique; mais, celui indiqué par MM. Bieth et Beilsten étant bien préférable, c'est à lui qu'il convient d'avoir recours de préférence.

Lorsqu'on veut obtenir en grande quantité du zinc éthyle par le procédé Frankland, on introduit le zinc métallique et l'éther éthyliodhydrique dans des tubes de verre épais et d'un petit diamètre qu'on dépose dans un vase cylindrique AA (fig. 1), en fer forgé épais et garni d'un rebord BB dont la surface supérieure est bien dressée; le bord interne de cette surface, légèrement creusé, présente une dépression annulaire dans laquelle on fait entrer le couvercle CC.



Fig. 1.

Ce couvercle est percé de deux ouvertures : dans l'une *ad* est fixé hermétiquement un tube en fonte destiné à contenir le thermomètre qui, plongé dans du mercure, donnera la température exacte de l'eau contenue dans le cylindre; la seconde ouverture *i* est garnie d'une soupape de sûreté *afg*; le couvercle est fixé par des vis de pression.

On remplit ce digesteur d'eau et on y plonge les tubes scellés contenant le zinc et l'éther iodhydrique. Lorsque la température s'élève, les tubes supportent des pressions tant extérieure (sous l'influence de l'eau et de la vapeur) qu'intérieure (par le fait de la tension du liquide qu'ils renferment) qui s'exercent en sens

inverse et qui, tendant à s'annuler, placent les tubes dans les meilleures conditions de résistance.

L'expérience terminée, l'appareil est retiré du feu ; après refroidissement, on brise la pointe des tubes pour laisser échapper les gaz. On distille le produit de ce traitement dans une cornue où passe un courant de gaz carbonique. Le thermomètre monte d'abord vers 60°, puis s'élève graduellement jusqu-à 118°, point d'ébullition du zinc éthyle.

On peut aussi préparer les combinaisons organiques du zinc avec l'appareil (fig. 2) constitué par un cylindre AA en cuivre, d'une seule pièce, long de 50 centimètres, épais de 15 millimètres et d'un diamètre intérieur de 4 centimètres : CC représente le couvercle fixé par des vis. ED est une vis qui peut être remplacée par un robinet, lorsqu'on veut recueillir les gaz formés pendant la réaction.



Fig. 2.

On chauffe ce cylindre dans un bain d'huile; quand l'opération est terminée, après refroidissement, on enlève la vis ED. On met alors ce cylindre en communication par un tube convenablement recourbé avec les récipients où l'on doit condenser le zinc éthyle, et ces récipients étant pleins de gaz carbonique, on arrive à ce résultat de différentes manières.

L. Pébal a aussi employé pour préparer le zinc éthyle un appareil spécial (*Ann der Chem. und Pharm.*, t. CXVIII, p. 22, ou nouvelle série, t. XLII, et *Ann. de Chim. et de Phys.* (3e série), t. LXII, p. 487), que nous figurons ici (fig. 3).

A est un producteur de gaz carbonique qui se dessèche en *a*. Les verres C et C' contiennent du mercure.

D est une cornue dans laquelle on met d'abord le zinc, ensuite un mélange d'éther anhydre et d'éther éthyliodhydrique.

L'appareil est rempli de gaz carbonique et on laisse 6 heures en contact, puis on ferme en *b* le caoutchouc avec une pince.

On chauffe *d* à 100°, l'excès de CO^2 s'échappe par *i*.

On chauffe légèrement *c*. Alors on ferme le caoutchouc en *f*, la dilatation fait monter dans le tube *e* le mercure placé au fond de E; la pression doit être d'environ 1/4 d'atmosphère; au bout de 6 heures la réaction est terminée. On ferme alors *e* par un petit robinet placé à l'extrémité de ce tube, on ouvre *f* et *b* et on fait passer le gaz carbonique.

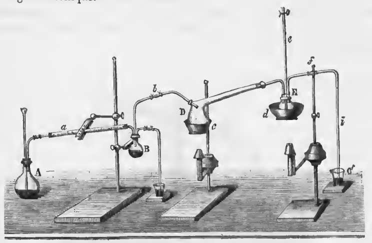


Fig. 3.

A ce moment on raccorde la cornue D avec deux ballons F et G (fig. 4) qui communiquent directement avec un producteur de gaz carbonique A'B', et on peut alors séparer A et B après avoir fermé en *b*.

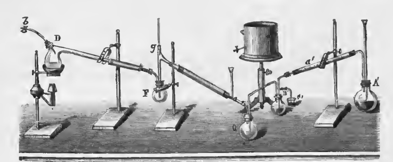


Fig. 4.

Le bain-marie étant remplacé par un bain d'huile, on chauffe.

Le zinc éthyle se dépose dans le premier ballon et l'éther dans le second.

3° La préparation du zinc éthyle a été simplifiée par MM. Rieth et Beilsten.

Leur procédé est facilement pratique dans un laboratoire.

Ces chimistes remplacent le zinc par un alliage de zinc et de sodium, cet alliage, formé de 4 parties de zinc pour 1 partie de sodium, produisant rapidement du zinc

éthyle, dont la présence facilite la réaction. Dès lors, on peut opérer comme il suit :

Une certaine quantité d'éther éthyliodhydrique et un excès de tournure de zinc bien sèche sont introduits dans un ballon également sec et rempli de gaz carbonique. On ajoute un poids d'alliage de zinc et de sodium égal environ au dixième de la quantité d'éther iodhydrique employé ; au ballon est adapté un réfrigérant ascendant, afin que les vapeurs qui se produisent se condensent et retombent sans cesse dans l'appareil (fig. 5).



Fig. 5.

Une fois l'opération commencée, on peut arrêter le courant de gaz carbonique. Il suffit de chauffer le ballon au bain-marie pendant 6 heures environ. En augmentant la quantité d'alliage de zinc et de sodium, on diminue le temps nécessaire à la préparation; on peut employer jusqu'à 1 partie d'alliage concassé pour 1 partie 1/2 d'éther iodhydrique.

Il se forme pendant le refroidissement un composé cristallin qui est une combinaison d'iodure de zinc et de zinc éthyle et qui résulte de la combinaison directe du zinc et de l'éther éthyliodhydrique :

$$C^4H^5I + Zn^2 = C^4H^5Zn.ZnI.$$

Arrivé à ce point de la préparation, le réfrigérant ascendant est incliné, et l'on chauffe à feu nu.

L'iodure de zinc et de zinc éthyle est alors décomposé

$$2(C^4H^5Zn.ZnI) = (C^4H^5Zn)^2 + 2ZnI$$

et on recueille $(C^4H^5)^2Zn^2$ dans les conditions voulues pour en éviter la destruction, c'est-à-dire en évitant d'une façon absolue l'accès de l'air et l'action de l'humidité. A cet effet, on reçoit le zinc éthyle dans une cornue tubulée remplie de gaz carbonique sec pendant tout le temps de la distillation. En cas de besoin on rectifie le produit vers 115° à 120°, en évitant toujours avec soin l'action de l'oxygène de l'air et de l'humidité.

L'alliage de zinc et de sodium qui sert à cette préparation est obtenu en projetant peu à peu dans un creuset qui contient 4 parties de zinc, chauffé à la température de l'ébullition de ce métal, 1 partie de sodium.

Lorsqu'on traite 1 partie 1/2 d'éther éthyliodhydrique par 1 partie de cet alliage, on a un rendement en zinc éthyle presque égal à la quantité théorique.

Si pendant la distillation on supprime le courant de gaz carbonique, la petite quantité d'oxygène qui peut se trouver dans les appareils étant absorbée par les premières portions de zinc éthyle qui se forment, l'opération est ensuite continuée sans aucune perte.

Le zinc éthyle est conservé dans de petits ballons scellés et manié seulement dans l'hydrogène ou le gaz carbonique.

4° Lorsqu'on le prépare en faisant réagir le zinc sur le mercure éthyle, on emplit de zinc en grenaille fine une cornue non tubulée et on ajoute du mercure éthyle de façon à mouiller la moitié du zinc : on ferme la cornue à la lampe. On chauffe au bain-marie pendant 36 heures environ, en ayant le soin d'ouvrir deux ou trois fois la cornue pour juger où en est l'opération. On regarde chaque fois si une goutte du liquide de la cornue contient encore des composés mercuriques.

Lorsque la réaction est terminée, c'est-à-dire quand la décomposition est complète, on distille.

5° Il y a avantage, dans la préparation du zinc éthyle, à ajouter une petite quantité de zinc éthyle provenant d'une opération précédente (Ratke, E. T. Chapmann), ou à effectuer la préparation sous une légère pression, pression qu'on obtient avec une colonne mercurielle (H. Wichelhaus).

6° Un procédé très facile et qui constitue un progrès réel est le suivant : un couple zinc-cuivre, obtenu par l'immersion d'une feuille de zinc dans une solution étendue de sulfate de cuivre, réagit vivement sur l'éther éthyliodhydrique. La réaction s'accompagne d'un dégagement gazeux, en même temps qu'il se forme de l'éthyliodure de zinc $(C^4H^5)^2Zn^2.Zn^2I^2$. L'opération est faite vers 90°, puis on distille dans un courant d'hydrogène, en ne dépassant pas 150° à 160° (Gladstone et Tribe).

En remplaçant le couple zinc-cuivre par un mélange de 9 parties de limaille de zinc et 1 de cuivre provenant de la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène, en chauffant cette poudre dans un ballon jusqu'à ce que le zinc ait pris une teinte jaunâtre, tout en ayant soin que cette teinte ne soit pas trop marquée, on obtient une masse grise dépourvue d'éclat métallique et permettant d'obtenir facilement et rapidement du zinc éthyle.

Les proportions à employer sont les suivantes :

Éther éthyliodhydrique, 87 parties.

Zinc-cuivre, 100 parties.

L'opération est terminée en 1/4 d'heure et l'on obtient 90 à 91 pour 100 de la quantité théorique.

Propriétés. — Le zinc éthyle est un liquide incolore, mobile, réfractant fortement la lumière et doué d'une odeur pénétrante. Au contact de l'air, il s'enflamme en produisant une flamme verdâtre et d'épaisses fumées blanches comme le zinc méthyle; il dépose alors des taches noires de zinc métallique, bordées de blanc sur un corps froid que l'on tient dans la flamme.

Sa densité à 8° est 1,182. Il bout à 118°. La densité de sa vapeur déterminée expérimentalement a été trouvée égale à 4,259, ce qui indique que le poids de vapeur qui occupe un volume double de celui occupé par un équivalent, soit 1 gramme d'hydrogène, répond à la formule $(C^4H^5Zn)^2$ ou $(C^4H^5)^2Zn^2$.

Il est soluble en toutes proportions dans l'éther et les carbures.

L'action de l'oxygène est variable avec les conditions mêmes dans lesquelles agit ce gaz, c'est-à-dire que s'il agit brusquement, sans que son action soit modérée, il enflamme le zinc éthyle ; d'où résulte de l'acide carbonique, de l'eau et de l'oxyde de zinc ; si au contraire l'action de l'oxygène s'exerce plus lentement, il y a formation d'un produit cristallisé bien défini $(C^4H^5)(C^4H^5O^2)Zn^2$. Cet effet est facilement obtenu quand l'air agit sur le zinc éthyle dissous dans l'éther. L'oxydation continuant, il se formerait $(C^4H^5O^2)(C^4H^5O^2)Zn^2$, composé en masse blanche, amorphe, renfermant un peu d'acétate et d'oxyde de zinc hydraté qui, traité par l'eau, donnerait

$$(C^4H^5O^2)^2Zn^2 + 2H^2O^2 = 2C^4H^6O^2 + 2ZnO.HO.$$

Ce corps n'est donc point un oxyde de zinc éthyle, mais de l'éthylate de zinc.

Le soufre transforme le zinc éthyle en sulfure.

Ce sulfure aurait la même formule que le dernier produit oxydé dont il vient d'être parlé.

Dans le chlore, le zinc éthyle s'enflamme en produisant du chlorure de zinc, de l'acide chlorhydrique et du charbon. Avec l'iode et le brome il y a une réaction très vive ; mais par action lente et ménagée, le chlore, le brome et l'iode donnent à la fois un éther éthylchlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique et un chlorure, bromure et iodure de zinc.

La formule de réaction est la suivante :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + 2Cl^2 = 2(C^4H^4.HCl) + 2ZnCl.$$

Le cyanogène réagit en produisant de l'éther cyanhydrique et non de l'éthylcarbylamine (H. Gal).

Les métaux alcalins décomposent le zinc éthyle en formant des radicaux de formule C^4H^5M, tels que C^4H^5K, C^4H^5Na, composés pouvant régénérer du zinc éthyle par le procédé de M. Wanklyn.

L'eau et les hydracides décomposent le zinc éthyle avec formation d'hydrure d'éthyle et d'hydrate de zinc dans le premier cas, d'hydrure d'éthyle et de sel de zinc dans le second,

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + 2H^2O^2 = 2C^4H^6 + 2ZnOHO,$$
$$(C^4H^5)^2Zn^2 + 2HCl = 2C^4H^6 + 2ZnCl.$$

La réaction de l'eau et du zinc éthyle est une réaction générale. De même qu'un équivalent de zinc se substitue à un équivalent d'hydrogène pour donner avec l'eau de l'hydrate d'oxyde de zinc,

$$H^2O^2 \text{ donnant } HZnO^2,$$

de même certains composés organiques substituent Zn à H.

Ainsi l'alcool $C^4H^6O^2$ devient $C^4H^5ZnO^2$, éthylate de zinc ; l'aniline $C^{12}H^7Az$ engendre $C^{12}H^6ZnAz$, etc.

L'acide phosphorique anhydre réagit à 140° en donnant de l'éthylpyrophosphate de zinc.

Le gaz sulfureux donne de l'acide éthyltrithionique (Hobson), d'autres chimistes admettent un acide éthylsulfinique (Wischin, Zuckschwerdt).

Le chlorure de sulfuryle agit énergiquement sur le zinc éthyle. Ce chlorure, entraîné dans un courant de gaz carbonique, agit d'une façon moins violente, et donne une masse qui, distillée avec de l'eau, fournit du sulfure d'éthyle et de l'oxyde de zinc (Fr. Gauhe).

Certains chlorures décomposent le zinc éthyle en donnant du chlorure de zinc et un radical composé dérivé du métal : soit le mercure éthyle, le plomb éthyle :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + 2HgCl = (C^4H^5)^2Hg^2 + 2ZnCl$$
$$2[(C^4H^5)^2Zn^2] + 4PbCl = (C^4H^5)^4Pb^2 + 4ZnCl + Pb^2.$$

C'est en vertu de l'affinité du zinc pour le chlore que cette réaction se produit, ce qui permet au métal du chlorure de former avec l'éthyle (qui sort du zinc éthyle) un composé correspondant au zinc éthyle, ce composé étant pour l'exemple que nous avons cité le mercure éthyle ou le plomb éthyle.

Cette réaction, utilisée par MM. Hofmann et Cahours, leur a donné très nettement la triéthylarsine et la triéthylphosphine dans un grand état de pureté :

$$3(C^4H^5)^2Zn^2 + 2AsCl^3 = 6ZnCl + 2[(C^4H^5)^3As]$$
$$3(C^4H^5)^2Zn^2 + 2PCl^3 = 2ZnCl + 2[(C^4H^5)^3P].$$

M. Friedel a obtenu de même le silicium éthyle,

$$2(C^4H^5)^2Zn^2 + Si^2Cl^4 = 2Zn^2Cl^2 + (C^4H^5)^4Si^2.$$

D'autres chlorures abandonnent leur chlore au zinc sans se combiner à l'éthyle. Tel est le mode d'action du chlorure d'argent :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + 2AgCl = Ag^2 + (C^4H^5)^2 + Zn^2Cl^2.$$

Le chlorure de cuivre et l'iodure de fer agissent de même.

Le zinc éthyle est utilisé pour fixer C^4H^5 sur les molécules organiques.

Ce résultat est obtenu en faisant réagir un corps chloré, bromé ou iodé sur le zinc éthyle ; il y a formation de chlorure, de bromure ou iodure de zinc, et les deux résidus se combinent :

$$\underbrace{(C^4H^5)^2Zn^2}_{\text{Zinc éthyle.}} + \underbrace{2C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure acétique.}} = 2ZnCl + 2[C^4H^3.C^4H^5.O^2]$$

de même :

$$\underbrace{C^6H^6Cl^2}_{\text{Méthylchloracétol.}} + (C^4H^5)^2Zn^2 = 2ZnCl + C^6H^6(C^4H^5)^2.$$

L'éthylène bromé donne un butylène (Chapmann) qui est de l'éthyléthylène (Wurtz) :

$$2C^4H^5Br + (C^4H^5)^2Zn^2 = 2ZnBr + 2C^8H^8$$

$$\underbrace{2C^6H^5I}_{\text{Éther allyliodhydrique.}} + (C^4H^5)^2Zn^2 = 2ZnI + \underbrace{2C^{10}H^{10}}_{\text{Amylène.}}.$$

$$\underbrace{2(C^2H^3Br)}_{\text{Éthylène bromé.}} + (C^4H^5)^2Zn^2 = 2ZnBr + \underbrace{2C^8H^8}_{\text{Butylène.}}.$$

Ces réactions se compliquent de réactions secondaires.

Quand le zinc éthyle réagit, la réaction est parfois très vive, mais on peut la modérer plus ou moins par addition de quantités variables d'éther ordinaire. On fait la dissolution du zinc éthyle dans l'éther, et l'on ajoute peu à peu le composé éthéré sur lequel on veut réagir.

Les produits obtenus sont différents avec les conditions de l'opération; c'est ainsi qu'en présence de peu d'éther le nitrite d'amyle donne avec le zinc éthyle de l'oxyde de zinc, de l'amylate de zinc et de la triméthylammine ; tandis qu'en présence de beaucoup d'éther, le nitrite d'amyle étant en excès, il se dégage du bioxyde d'azote et il se forme en une masse solide qui, d'après ses réactions, semble être de l'oxyamyléthylure de zinc :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + 2C^{10}H^{11}O.AzO^3 = (C^4H^5)(C^{10}H^{11}O^2)Zn^2 + \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} O^2 + 2AzO^2.$$

Lorsqu'il ne se dégage pas de bioxyde d'azote, il y a formation d'un produit d'addition directe du zinc éthyle et du bioxyde,

$$(C^4H^5)^2Zn^2.2AzO^2$$

combiné au zinc éthyle, soit :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 2AzO^2 + (C^4H^5)^2Zn^2.$$

Cette combinaison est en cristaux rhombiques, fusibles au-dessous de 100°, est décomposable par l'eau en hydrure d'éthylène et en un composé $\left.\begin{matrix} C^4H^5Az^2O^4 \\ HO^2 \end{matrix}\right\} Zn^2$ qui, sous l'influence de l'acide carbonique, donne un dinitroéthylate de zinc (Frankland) :

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^4H^5.Az^2O^4 \\ HO^2 \end{matrix}\right\} Zn^2\right) + C^2O^4 = (C^4H^5Az^2O^4)^2Zn^2 + Zn^2O^2C^2O^4 + H^2O^2.$$

Ce sel de zinc cristallise en gros prismes rhombiques et contient une molécule d'eau. La formule de l'acide est $C^4H^5Az^2HO^4$ $\left(\text{en atomes } C^2H^5Az \overset{O}{\frown\!\!—} Az(OH)\right)$. Le sel de zinc traité par l'amalgame de sodium donne de l'ammoniaque et de l'éthylamine (Zuckschwerdt).

Le zinc méthyle se combine pareillement au bioxyde d'azote.

Un mélange d'acide acétique anhydre, d'éther iodhydrique et d'alliage de zinc et

sodium, donne de l'éthylméthylacétone, le zinc éthyle qui se forme étant aussitôt transformé.

Des différentes réactions du zinc éthyle se dégage un fait important, c'est que dans aucun cas les corps simples mis en présence du zinc éthyle ne s'y combinent; s'il y a addition d'un corps simple au zinc éthyle, la molécule de ce corps est dissociée.

Nous avons indiqué l'action qu'exerce l'ammoniaque anhydre sur le zinc éthyle,

$$2AzH^3 + (C^4H^5)^2Zn^2 = (AzH^2)^2Zn^2 + 2C^4H^6;$$

avec l'aniline, la toluidine, la réaction est la même. Avec une base ammoniacale primaire ou secondaire, avec une base phosphorée non saturée, on a de même :

$$2Am + (C^4H^5)^2Zn^2 = (2Am - H^2)Zn^2 + 2C^4H^6$$
$$2Pm + (C^4H^5)^2Zn^2 = (2Pm - H^2)Zn^2 + 2C^4H^6.$$

Réactions énergiques qu'il faut modérer en additionnant le zinc éthyle d'éther.

Avec les bases tertiaires il ne se produit point de réaction; aucun dégagement gazeux n'est constaté.

M. Gal, auquel nous devons ces recherches, a opéré avec de la triméthylamine, de la diméthylaniline, de la méthyldiphénylamine et de la triéthylphosphine.

Le zinc éthyle est donc sans action sur les amines et les phosphines tertiaires. Ces faits constituent une nouvelle méthode permettant de voir à quelle classe appartient une amine ou une phosphine.

Le zinc éthyle n'agit ni sur la nicotine, ni sur la quinoléine : ces deux composés ne paraissent donc pas contenir d'hydrogène remplaçable.

La plupart des alcaloïdes naturels oxygénés sont attaqués et fournissent des dérivés métalliques faciles à préparer, mais qui s'altèrent rapidement à l'air et sont facilement décomposés par l'eau en régénérant l'alcaloïde et fournissant de l'oxyde de zinc.

Ces composés alcaloïdo-zinciques donnent avec l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique des sels parfaitement cristallisés.

Le zinc éthyle réagit sur les mono et les diamides (voir H. Gal, *Bull. de la Soc. chimiq.* T. XXXIX, p. 647).

ZINC PROPYLE.

Form. { Éq. $(C^6H^7)^2Zn^2$
At. $(C^3H^7)^2Zn = C^3H^7 - Zn - C^3H^7$.

Le zinc propyle normal a été obtenu par M. Cahours.

Formation. — On l'obtient : 1° par action en vase clos à 120°-150° du zinc métallique, en feuilles minces découpées, sur le mercure propyle :

$$(C^6H^7)^2Hg^2 + Zn^2 = (C^6H^7)^2Zn^2 + Hg^2.$$

On maintient la chauffe 10 à 12 heures, puis on distille le produit dans un courant de gaz inerte, gaz carbonique ou hydrogène. On le rectifie.

2° En traitant l'éther propyliodhydrique par l'alliage de zinc et de sodium, dont il a été parlé à propos de la préparation du zinc-éthyle.

Propriétés. — Le zinc propyle, dérivé du propyle normal, est un liquide incolore et mobile, doué d'une odeur forte, fumant à l'air et s'enflammant. Il est décomposé avec violence par l'eau. Il bout à 148° (Gladstone, Tribe), à 158°-160° (Cahours).

Les composés chlorés, bromés ou iodés s'emparent du zinc comme il a été dit au zinc éthyle, et les mêmes réactions se produisent : ce corps peut donc servir à fixer C^6H^7 sur une molécule organique. La réaction est violente avec les trichlorures de phosphore et d'arsenic, même quand on a eu soin de dissoudre dans l'éther. Il se forme de la tripropylphosphine et de la tripropylarsine :

$$3(C^6H^7)^2Zn^2 + 2PCl^3 = 6ZnCl + \underbrace{2[(C^6H^7)^3P]}_{\text{Tripropylphosphine.}}$$

$$3(C^6H^7)^2Zn^2 + 2AsCl^3 = 6ZnCl + \underbrace{2[(C^6H^7)^3As].}_{\text{Tripropylarsine.}}$$

Sans entrer dans plus de détails sur les propriétés du zinc propyle, on peut les résumer en disant simplement que ce radical présente la plupart des propriétés de son homologue inférieur, le zinc éthyle.

ZINC BUTYLE.

$$\text{Form.}\begin{cases}\text{Éq. } (C^8H^9)^2Zn^2 \\ \text{At. } (C^4H^9)^2Zn = C^4H^9 - Zn - C^4H^9\end{cases}$$

$$= \frac{CH^3}{CH^3}\rangle CH - CH^2 - Zn - CH^2 - CH\langle\frac{CH^3}{CH^3}$$

Le zinc isobutyle a été étudié par M. Cahours.

Formation. — Obtenu : 1° Par réaction en vase clos du zinc métallique en feuilles minces et découpées sur le mercure butyle :

$$(C^8H^9)^2Hg^2 + Zn^2 = (C^8H^9)^2Zn^2 + Hg^2.$$

2° En traitant l'éther butyliodhydrique par l'alliage de zinc et de sodium.

Propriétés. — Il ressemble beaucoup au zinc propyle, bout entre 185° et 188°, fume à l'air et s'y enflamme, mais moins facilemen que le zinc propyle.

Il décompose l'eau avec une grande énergie.

ZINC AMYLE.

Form. $\begin{cases} \text{Éq. } (C^{10}H^{11})^2Zn^2 \\ \text{At. } (C^5H^{11})^2Zn = C^5H^{11} - Zn - C^5H^{11} \end{cases}$

$$= \frac{CH^3}{CH^3} \rangle CH - CH^2 - CH^2 - Zn - CH^2 - CH^2 - CH \langle \frac{CH^3}{CH^3}$$

Le zinc isoamyle a été préparé par MM. Frankland et Duppa.

Formation. — Le procédé le plus commode pour l'obtenir consiste à traiter le mercure amyle par le zinc :

$$(C^{10}H^{11})^2Hg^2 + Zn^2 = (C^{10}H^{11})^2Zn^2 + Hg^2.$$

A cet effet, on chauffe pendant 36 heures vers 130°, en tubes scellés, le mercure amyle avec de la poudre de zinc, puis on distille.

Vers 50° passent un peu d'amylène et d'hydrure d'amyle, puis la température monte peu à peu vers 200°, et à 220°-222° passe du zinc amyle pur.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, mobile, à odeur semblable à celle de l'alcool amylique, volatile à 220°-222°, décomposable particulièrement à 240°, inflammable dans l'oxygène mais non dans l'air. L'oxydation en présence de l'air est lente, il se forme d'abord de l'amylamylate de zinc $(C^{10}H^{11})^2Zn^2.O^2$, puis il se formerait de l'amylate de zinc $(C^{10}H^{11})^2Zn^2O^4 = (C^{10}H^{11}O^2)^2Zn^2$. Il convient pour ces composés de faire les mêmes remarques que pour les produits d'oxydation du zinc éthyle.

La densité du zinc amyle est égale à 1,022 à 0°.

IV

Radicaux dérivés du cadmium.

Parmi les radicaux du cadmium on a préparé le cadmium éthyle.

CADMIUM ÉTHYLE.

Form. $\begin{cases} \text{Éq. } (C^4H^5)^2Cd^2 \\ \text{At. } (C^2H^5)^2Cd = C^2H^5 - Cd - C^2H^5. \end{cases}$

Lorsqu'on fait agir le cadmium en feuilles sur le mercure éthyle, il y a formation de cadmium éthyle. Mais on ne peut l'obtenir pur, car on ne réussit point à séparer le cadmium éthyle du mercure éthyle, qui n'est que partiellement attaqué (Frankland et Duppa).

Buckton n'a pu l'obtenir par action du cadmium sur le zinc éthyle.
Il s'enflamme à l'air (Wanklyn).

V

Radicaux dérivés du mercure.

Aux deux séries des sels de mercure, les sels mercureux et les sels mercuriques, ou si l'on veut aux deux chlorures, correspondent deux séries de composés organiques du mercure : au chlorure mercureux Hg^2Cl correspondent des composés qui, pour le méthyle, l'éthyle et le propyle, sont désignés sous les noms de mercurosométhyle, mercuroséthyle et mercurosopopyle, dont les formules sont :

$$Hg^2(C^2H^3) \quad Hg^2(C^4H^5) \quad Hg^2(C^6H^7),$$

comparables à Hg^2Cl.

Les autres composés qualifiés mercurméthyle ou mercuriméthyle, mercuréthyle, mercuripropyle, ont pour formule :

$$Hg^2(C^2H^3)^2 \quad Hg^2(C^4H^5)^2 \quad Hg^2(C^6H^7)^2$$

et sont comparables au sublimé Hg^2Cl^2.

Les composés de formule Hg^2X^2 se conduisent comme des composés saturés, tandis que les premiers sont susceptibles de donner des produits d'addition. Les composés du type Hg^2X sont donc les seuls composés organo-métalliques du mercure qui jouent le rôle de radicaux vrais, Hg^2X^2 représentant la limite de saturation. Mais si les composés du type Hg^2X^2 ne sont point susceptibles de donner des produits d'addition, ils perdent sous l'influence du chlore, du brome ou de l'iode, la moitié de leur méthyle, éthyle ou propyle sous forme d'éther chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, en laissant un sel halogène du composé mercurosométhylique éthylique ou propylique,

$$Hg^2X^2 + Cl^2 = Hg^2X.Cl + XCl.$$

Ce qui se passe lorsque de l'éther iodhydrique est conservé en vase clos, à la lumière en présence du mercure, permet de suivre la formation d'un composé organique du mercure.

L'éther éthyle iodhydrique qui, sous l'influence de la lumière, abandonne de l'iode, forme dans ce cas, le mercure étant présent, des cristaux dont la proportion augmente progressivement. Si l'on attend assez longtemps, tout le liquide se prend en cristaux.

La composition de ces cristaux, déterminée par Strecker, démontre qu'ils renferment à la fois de l'iode, du mercure et le radical de l'éther.

Leur formule est :

$$(C^4H^5)\,Hg^2I.$$

Ils représentent l'iodure du radical $(C^4H^5)\,Hg^2$, dont l'oxyde $(C^4H^5)\,Hg^2O$ se formerait par action de l'oxyde d'argent sur l'iodure, et dont on obtient les sels, sulfate, azotate, acétate, oxalate, par action des sulfate, azotate, acétate ou oxalate d'argent sur l'iodure de mercuroséthyle.

Le chlorure, le bromure et le cyanure peuvent être obtenus en partant de l'iodure.

On passera de même facilement d'un sel du composé non saturé au composé saturé ; ce résultat est obtenu en faisant agir le zinc éthyle sur un sel de mercurosoéthyle :

$$2[(C^4H^5)Hg^2Cl)] + (C^4H^5)^2Zn^2 = 2ZnCl + 2[(C^4H^5)^2Hg^2];$$

on obtiendrait de même les composés mixtes :

$$2[Hg^2(C^4H^5)Cl] + (C^2H^3Zn)^2 = 2ZnCl + 2[(C^4H^5)(C^2H^3)Hg^2]$$

c'est-à-dire le mercurométhyléthyle.

COMPOSÉS MÉTHYLÉS.

Le premier produit méthylé du mercure a été découvert par Frankland en faisant réagir au soleil le mercure sus l'éther méthyliodhydrique. Le corps obtenu était un iodure.

Plus tard, Buckton découvrit le mercureméthyle :

$$(C^2H^3Hg)^2 \text{ ou } (C^2H^3)^2Hg^2,$$

nommé aussi mercurediméthyle.

Les deux composés méthylés sont :

Le mercurosométhyle $(C^2H^3)Hg^2$, qui n'a pas été isolé à l'état de liberté,

Et le mercurméthyle $(C^2H^3)^2Hg^2$.

MERCUROSOMÉTHYLE.

Form. : Éq. $(C^2H^3)Hg^2$,
At. $(CH^3)Hg'$.

Synon. : Mercure-monométhyle.

Ce corps n'a été obtenu qu'en combinaison.

Formation. — 1° Par action du mercure sur l'éther méthyliodhydrique au soleil.

2° Par décomposition du mercureméthyle dans différentes conditions :

$$(C^2H^3)^2Hg^2 + HCl = (C^2H^3)Hg^2Cl + C^2H^4$$
$$(C^2H^3)^2Hg^2 + Br^2 = (C^2H^3)Hg^2Br + C^2H^3Br$$
$$(C^2H^3)^2Hg^2 + I^2 = (C^2H^3)Hg^2I + C^2H^3I.$$

3° Par combinaison du mercureméthyle à un sel mercurique :

$$(C^2H^3)^2Hg^2 + 2HgCl = 2[(C^2H^3)Hg^2Cl].$$

Les combinaisons du mercurosométhyle sont solubles dans l'eau, excepté les

combinaisons chlorées, bromées et iodées, qui sont solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sulfhydrate d'ammoniaque décompose tous ces composées en donnant un précipité jaunâtre de sulfure de mercurosométhyle.

DÉRIVÉS CHLORÉ, BROMÉ ET IODÉ.

Chlorure de mercurosométhyle (ou chlorométhylure de mercure), $(C^2H^3)Hg^2.Cl$, en atomes $(CH^3)Hg.Cl$. Ce composé se forme lorsqu'on traite le mercureméthyle par l'acide chlorhydrique concentré :

$$(C^2H^3)^2Hg^2 + HCl = (C^2H^3)Hg^2Cl + C^2H^4.$$

C'est un composé cristallisable présentant des réactions analogues à celles de l'iodure de mercurosométhyle. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble à l'ébullition; chauffé au bain-marie, il fond et se volatilise; au contact de l'air, à la température ordinaire, il se volatilise peu à peu et complètement. Sa densité est égale à 4,063.

Traité par l'oxyde d'argent hydraté, il est transformé en hydrate d'oxyde de mercurosométhyle :

$$(C^2H^3)Hg^2Cl + AgO.HO = (C^2H^3)Hg^2O.HO. + AgCl.$$

L'ensemble de ses réactions le rapproche de l'iodure qui a été étudié avec plus de soin.

Bromure de mercurosométhyle $(C^2H^3)Hg^2Br$. Il est formé par action de l'acide bromhydrique concentré sur le mercureméthyle.

Iodure de mercurosométhyle $(C^2H^3)Hg^2I$.

Formation. — 1° En évaporant au soleil de l'éther méthyliodhydrique avec du mercure.

Au bout de quelques jours, il se dépose des cristaux sur les parois du vase; au bout d'environ 8 jours, toute la liqueur est transformée en une masse incolore d'iodure de mercurosométhyle qu'on sépare avec de l'éther.

Il faut éviter une action solaire trop directe qui décomposerait l'iodure formé.

2° En faisant agir l'iode ou l'iodure mercurique sur le mercureméthyle :

$$(C^2H^3)^2Hg^2 + I^2 = (C^2H^3)Hg^2I + C^2H^3I$$
$$(C^2H^3)^2Hg^2 + 2HgI = 2[(C^2H^3)Hg^2I].$$

Propriétés. — L'iodure de mercurosométhyle, séparé de sa solution éthérée, se présente sous la forme de petites paillettes incolores, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'éther ordinaire et dans l'éther méthyliodhydrique. Déjà volatil à la température ordinaire, il fond à 143° et se volatilise sans altération. La potasse le transforme en mercureméthyle, formène et iodure alcalin :

$$4[(C^2H^3Hg^2)I] + KHO^2 = (C^2H^3)^2Hg^2 + 6HgO + 2C^2H^4 + 4KI + H^2O^2.$$

On peut aussi obtenir de l'hydrate d'oxyde de mercurosométhyle.
Lorsqu'on le distille avec du cyanure de potassium, on a :

$$2[(C^2H^3)Hg^2I]+2KCy=(C^2H^3)^2Hg^2+2KI+2Cy+Hg.$$

Le cyanogène se transforme dans cette réaction en paracyanogène.

DÉRIVÉ OXYDÉ ET SELS.

Oxyde de mercurosométhyle $(C^2H^3)Hg^2O.HO$, en atomes $(CH^3)Hg'(OH)$. Il se forme dans des conditions indiquées déjà.

Il est soluble, à réaction alcaline, et susceptible de se combiner aux acides en donnant des sels neutres.

Le sulfate et l'azotate pourraient être préparés par action directe des acides sur cet hydrate, mais on préfère en général partir soit du mercureméthyle, soit de l'iodure ou du chlorure de mercurosométhyle.

Sulfate de mercurosométhyle $[(C^2H^3)Hg^2O]^2S^2O^6$, ou $S^2[(C^2H^3)Hg^2]O^8$.
Il se forme : 1° par action de l'acide sulfurique étendu sur l'oxyde :

$$2[(C^2H^3)Hg^2O.HO]+S^2H^2O^8=S^2[(C^2H^3)Hg^2]^2O^8+2H^2O^2.$$

2° Par action du sulfate d'argent sur l'iodure ou le chlorure :

$$2[(C^2H^3)Hg^2Cl+S^2Ag^2O^8=S^2[(C^2H^3)Hg^2]^2O^8+2AgCl.$$

3° Mieux encore en traitant le mercureméthyle par l'acide sulfurique concentré :

$$2[(C^2H^3)^2Hg^2]+S^2H^2O^8=S^2[(C^2H^3)Hg^2]^2O^8+2C^2H^4.$$

C'est un sel bien cristallisable et soluble dans l'eau.

Azotate de mercurométhyle $(C^2H^3)Hg^2.O.AzO^5$.
Il se forme : 1° par action de l'acide azotique sur l'oxyde.
2° En traitant le chlorure ou l'iodure par l'azotate d'argent.
Il est en petits cristaux brillants et nacrés, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther, et fusibles à 100° (Strecker).

Acétate de mercurométhyle $C^4H^3[(C^2H^3)Hg^2]O^4$.
Ce sel se forme quand on chauffe à 130° le mercureméthyle avec de l'acide acétique concentré :

$$C^4H^4O^4+(C^2H^3)^2Hg^2=C^4H^3[(C^2H^3)Hg^2]O^4+C^2H^4.$$

Il cristallise dans l'acide acétique en tables rhomboïdales fusibles à 142°-143° (Otto).

L'odeur de ce sel est désagréable. Il est peu soluble à froid dans l'acide acétique et dans l'eau, et assez soluble dans l'alcool.

Sulfure de mercurométhyle $(C^2H^3)HgS^2S.HS$, en atomes $(C^2H^3)Hg^2(SH)$. Les dif-

férents sels de mercurométhyle, traités par le sulfhydrate d'ammoniaque, donnent un précipité jaune de sulfure.

MERCURE MÉTHYLE.

$$\text{Form :} \begin{cases} \text{Éq. } (C^2H^3)^2Hg^2 \\ \text{At } (CH^3)^2Hg. \end{cases}$$

Synon. : mercurediméthyle, méthylure ou méthide mercurique; hydrargyrométhyle.

Ce composé a été obtenu par M. Buckton.

Formation. — Il se forme : 1° En traitant l'iodure de mercurosométhyle par le zincméthyle (Buckton) :

$$(C^2H^3)Hg^2I + (C^2H^3)^2Zn^2 = 2ZnI + 2[(C^2H^3)^2Hg^2].$$

2° En traitant l'éther méthyliodhydrique (additionné de 10 % d'éther éthylacétique) par de l'amalgame de sodium à 0,2 % de sodium.

2° En traitant le sublimé par un excès de zincméthyle :

$$2HgCl + (C^2H^3Zn)^2 = 2ZnCl + (C^2H^3Hg)^2.$$

Un excès de sublimé donnerait du chlorure de mercurosométhyle.

Préparation. — Lorsqu'on le produit par le premier procédé de formation, on détermine la réaction dans un appareil rempli de gaz carbonique ou de gaz d'éclairage. On distille dans le gaz carbonique.

Lorsqu'on a recours au second procédé de formation, on opère comme il sera dit à propos du mercuréthyle.

Propriétés. — Le mercureméthyle est un liquide incolore, très refringent et très lourd, d'une densité de 3,069. Il bout à 93°-96°. L'odeur est persistante et désagréable.

Ce produit est vénéneux.

On a trouvé que la densité de vapeur est égale à 120, alors que la théorie indique 115 pour la formule donnée.

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

L'air l'oxyde peu à peu sans l'enflammer; si on l'enflamme il brûle avec une flamme éclairante en donnant des fumées mercurielles.

On peut l'utiliser pour préparer l'aluminium-méthyle, le sodium-méthyle, le zinc-méthyle, etc.

$$(C^2H^3)^2Hg^2 + Zn^2 = Hg^2 + (C^2H^3)^2Zn^2.$$

Comme il a été dit, il est lentement attaqué par l'oxygène de l'air, mais il y a décomposition de mercureméthyle et non phénomène d'addition.

Le chlore ne s'y combine pas directement.

Les acides le décomposent; l'hydrogène de l'acide s'unit à son méthyle pour donner du formène :

$$(C^2H^3)^2Hg^2 + HCl = (C^2H^3)Hg^2Cl + C^2H^4$$
$$2[(C^2H^3)^2Hg^2 + S^2H^2O^8 = S^2[(C^2H^3)Hg^2]^2O^8 + 2C^2H^4.$$

Le brome et l'iode donnent un résultat analogue, c'est-à-dire forment un sel de mercurosométhyle, mais au lieu d'obtenir en même temps du formène, il se forme l'éther de l'halogène employé :

$$(C^2H^3)^2Hg^2 + Br^2 = (C^2H^3)Hg^2Br + C^2H^3Br.$$

Le chlorure mercurique s'y combine et une molécule de mercureméthyle se transforme en 2 molécules de chlorure de mercurosométhyle :

$$(C^2H^3Hg)^2 + 2HgCl = 2[(C^2H^3Hg^2)Cl].$$

Le trichlorure de phosphore agit de même.

Buckton a constaté que le perchlorure d'étain donnait avec le mercureméthyle un composé cristallisé décomposable par l'eau avec mise en liberté de chlorure de mercurosométhyle.

Le trichlorure d'antimoine en sépare du mercure; il se forme un composé cristallisable dans l'alcool de la formule : $5[(C^2H^3)Hg^2Cl] + (C^2H^3)^3Sb^2Cl^2$.

COMPOSÉS ÉTHYLÉS.

Le mercure forme avec l'éthyle 2 combinaisons :

Le mercurosoéthyle $(C^4H^5)Hg^2$, et le mercuréthyle $(C^4H^5)^2Hg^2$.

Le premier de ces 2 corps n'est connu qu'en combinaisons.

MERCUROSOÉTHYLE.

$$\text{Form. : } \begin{cases} \text{Éq. } (C^4H^5)Hg^2 \\ \text{At. } (C^2H^5)Hg'. \end{cases}$$

Syn. : mercuroséthyle, éthylure mercureux.

Il n'existe qu'à l'état de sel.

Formation. — 1° L'iodure de mercuroséthyle se forme lorsqu'on expose à la lumière de l'éther éthyliodhydrique et du mercure. D'après Strecker, il faut éviter l'action de la radiation directe, car elle décomposerait le produit et donnerait de l'iodure mercurique.

2° En traitant par l'iode le mercuréthyle :

$$(C^4H^5)^2Hg^2 + I^2 = (C^4H^5)Hg^2I + C^4H^5I,$$

ou en traitant ce même corps par les acides concentrés.

3° Par réaction du zincéthyle sur l'iodure mercurique :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + 2Hg^2I^2 = Zn^2I^2 + 2[(C^4H^5)Hg^2I].$$

Examinons maintenant les sels de mercuroséthyle.

Chlorure de mercuroséthyle $(C^4H^5)Hg^2Cl$.

Formation. — 1° Ce corps résulte de l'action du sublimé sur le mercuréthyle :

$$(C^4H^5)^2Hg^2 + 2HgCl = 2[(C^4H^5)Hg^2Cl].$$

2° On traite le zincéthyle par le chlorure mercurique.

3° On verse peu à peu une solution alcoolique faible et chaude de sublimé dans une solution alcoolique de bismuth triéthyle.

Préparation. — Il s'obtient en ajoutant le chlorure de mercure pulvérisé à une solution éthérée de zincéthyle. La couche inférieure, constituée par du mercuréthyle, est séparée par décantation, débarrassée de l'excès de zincéthyle par un lavage à l'acide acétique étendu, dissoute dans 20 fois son poids d'alcool et traitée de nouveau à l'ébullition par le sublimé. La liqueur filtrée bouillante fournit, par refroidissement, des cristaux d'un beau blanc métallique, solubles dans l'alcool bouillant.

Propriétés. — Ces cristaux sont d'un blanc argentin, commencent à se sublimer vers 40°, et fondent à la température du bain-marie en un liquide complètement volatil.

Leur densité est égale à 3,482 (Schröder), étant pulvérisés elle s'élève à 3,508.

Bromure de mercuroséthyle $(C^4H^5)Hg^2Br$.

Ce corps présente de grandes analogies avec le chlorure de mercuroséthyle dont il vient d'être parlé.

Il se forme : 1° Par action de l'acide bromhydrique sur l'hydrate de mercuroséthyle.

2° Le brome en donne de même, mais il y a en même temps formation de bromate.

3° En faisant agir du mercuréthyle sur de l'éther monobromacétique vers 150°. La réaction s'accompagne d'un dégagement d'éthylène et d'éther acétique, et le bromure cristallise par refroidissement.

Iodure de mercuroséthyle $(C^4H^5)Hg^2I$. Les conditions de formation ont été indiquées.

Propriétés. — Ce sel est en cristaux brillants et irisés, presque insolubles dans l'eau, solubles dans un liquide éthéro-alcoolique.

Ils sont doués d'une odeur désagréable; sublimables lentement à 100°; fusibles à plus haute température et volatils sans décomposition.

Ils fondent dans l'ammoniaque ou la potasse à chaud, et s'en séparent par refroidissement; mais si la chaleur est longtemps maintenue, il y a décomposition.

Traité par un excès de zincéthyle, il se transforme en mercuréthyle.

L'oxyde d'argent le transforme en oxyde hydraté de mercuroséthyle :

$$(C^4H^5)Hg^2OHO.$$

Cyanure de mercuroséthyle $(C^4H^5)Hg^2C^2Az$. On traite l'oxyde de mercuroséthyle par l'acide cyanhydrique :

$$(C^4H^5)Hg^2OHO+C^2AzH=(C^4H^5)Hg^2.C^2Az+H^2O^2.$$

Hydrate de mercuroséthyle $(C^4H^5)Hg^2O.HO$, en atomes $(C^2H^5)Hg'(OH)$. Une solution alcoolique d'iodure est traité par l'oxyde d'argent :

$$(C^4H^5)Hg^2I+AgOHO=AgI+(C^4H^5)Hg^2OHO.$$

On filtre, et après séparation de l'alcool par distillation, on place le résidu dans le vide.

C'est un liquide huileux, presque incolore, franchement alcalin, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Il décompose les sels ammoniacaux ainsi que les sels métalliques, dont il précipite la base en donnant avec les acides des sels cristallisables.

Azotate de mercuroséthyle $(C^4H^5)Hg^2O.AzO^5$.

Formation. — Il se forme : 1° Par dissolution de l'hydrate d'oxyde de mercuroséthyle dans l'acide azotique (Dunhaupt) :

$$(C^4H^5Hg^2)O.HO+AzO^5,HO=(C^4H^5Hg^2)O.AzO^5+H^2O^2.$$

2° Par action de l'azotate d'argent sur l'iodure de mercuroséthyle :

$$AgO.AzO^5+(C^4H^5Hg^2)I=AgI+C^4H^5Hg^2)O.AzO^5.$$

Propriétés. — Pour Dunhaupt, c'est une masse soluble dans l'eau et l'alcool, et déflagrant par la chaleur. Pour Strecker, il est cristallisé en prismes incolores, solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'eau et décomposables par l'acide chlorhydrique. Il se sépare alors des gouttelettes huileuses, considérées comme du chlorure.

Sulfate $[(C^4H^5)Hg^2O]^2S^2O^6$. Ce sel est en lames cristallines argentées.

Les *phosphate*, *carbonate* et *oxalate* ont été préparés. Le premier est peu soluble dans l'eau et non cristallisable. Le second est très soluble dans l'eau et dans l'alcool et difficilement cristallisable. L'oxalate cristallise facilement.

Acétate $C^4H^3[(C^4H^5)Hg^2]O^4$. Pour obtenir ce composé, on chauffe en vase clos à 120° du mercuréthyle avec de l'acide acétique.

Ce sel, insoluble dans l'eau froide et soluble dans l'alcool, est obtenu par cristallisation dans l'acide acétique en cristaux plats fusibles à 178° (R. Otto).

Sulfure de mercuroséthyle $[(C^4H^5)Hg^2]^2S^2$, en atomes $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)Hg' \\ (C^2H^5)Hg'\end{matrix}\right\}S$.

Il se forme : 1° Par action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate de mercuroséthyle :

$$2[(C^4H^5)Hg^2O.HO]+H^2S^2=[(C^4H^5)Hg^2]^2S^2+2H^2O^2;$$

2° En faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur le chlorure de mercuroséthyle.

Ce sulfure est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Par évaporation, sa solution alcoolique se décompose, car il se dépose du sulfure de mercure. La solution éthérée le dépose à l'état de cristaux, mais ces cristaux sont accômpagnés d'un peu de sulfure de mercure.

MERCURÉTHYLE.

Form. : $\left\{\begin{matrix}\text{Éq. } (C^4H^5)^2Hg^2 \\ \text{At. } (C^2H^5)^2Hg.\end{matrix}\right.$

Syn. : Éthylure mercurique.

Formation. — 1° Par action du zincéthyle sur le chlorure mercurique : la réaction est énergique, il faut refroidir.

2° Par action du zincéthyle sur le chlorure mercureux; la réaction est la même avec séparation de mercure métallique. Par distillation on sépare le mercuréthyle formé (Buckton).

3° En faisant réagir un amalgame de sodium à 2 % de sodium sur l'éther éthyliodhydrique (Chapmann), en présence d'éther acétique (Frankland et Duppa).

4° Par action du zincéthyle en solution dans l'éther sur l'iodure de mercuroséthyle, ou sur le bromure.

Préparation. — On fait un mélange d'amalgame de sodium, d'éther éthyliodhydrique et d'éther acétique, en remuant et en refroidissant alternativement au commencement de la réaction. Les proportions à mettre en présence sont : amalgame de sodium à 2 % de sodium 500 gr., éther éthyliodhydrique 10 gr., éther acétique 1 gr. L'éther acétique facilite la réaction.

On constate que la réaction est terminée, le liquide étant maintenu froid, au moment où une goutte du liquide ne donne plus d'iode par ébullition avec l'acide azotique.

Arrivé à ce point, on distille et on traite le liquide distillé par de nouvel amalgame; on mélange le produit de la réaction avec de l'eau, on distille au bain d'huile, on lave à la potasse, puis à l'eau, on dessèche avec du chlorure de calcium et on rectifie une dernière fois.

Propriétés. — Le mercuréthyle est un liquide dont la densité est 2,444, incolore, presque inodore, bouillant à 159°, presque insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et soluble dans l'éther en toutes proportions.

La densité de vapeur trouvée expérimentalement a été 139,7, tandis que la formule théorique répond à 129 pour $(C^4H^5)^2Hg^2$.

Il se décompose à 205° avec explosion, s'enflamme au contact du chlore, peut être combiné au brome et à l'iode en faisant lentement le mélange sous une couche d'eau : il se forme de l'éther éthyliodhydrique et de l'iodure de mercurosethyle dans le cas de l'iode.

C'est ce corps qui se forme primitivement dans la préparation du mercuréthyle pour être ensuite décomposé au contact du zincéthyle :

$$2[(C^4H^5)Hg^2I] + (C^4H^5)^2Zn^2 = 2ZnI + 2[(C^4H^5)^2Hg^2].$$

Le mercuréthyle chauffé à 100° avec du zinc est transformé en zincéthyle. Il en est de même avec le cadmium, le bismuth ; mais on ne constate aucune réaction avec le fer, le cuivre, l'argent et l'or.

Lorsqu'on fait bouillir la solution alcoolique avec du sublimé, il se forme un précipité cristallisé de chlorure de mercurosethyle $(C^4H^5)Hg^2Cl$.

Les acides concentrés ont une action qu'on peut rapprocher de la précédente ; ils forment aussi une combinaison mercurosethylique qui se combine à l'acide en même temps qu'il y a dégagement d'hydrure d'éthylène :

$$2[(C^4H^5)^2Hg^2] + S^2H^2O^8 = S^2[(C^4H^5)Hg^2]^2O^8 + 2C^4H^6 ;$$

ou encore :

$$(C^4H^5)^2Hg^2 + HCl = [(C^4H^5)Hg^2]Cl + C^4H^6.$$

Enfin, sous l'influence d'une quantité plus considérable d'acide et d'une température élevée, le sel de mercurosoéthyle, ici le chlorure de mercurosethyle (ou chlorure de mercure-monéthyle), est décomposé, de l'hydrure d'éthylène se dégage et il reste un sel mercurique :

$$[(C^4H^5)Hg^2]Cl + HCl = Hg^2Cl^2 + C^4H^6 ;$$

ou, en exprimant la réaction en une seule formule :

$$(C^4H^5)^2Hg^2 + 2HCl = Hg^2Cl^2 + 2C^4H^6.$$

Les autres radicaux organo-métalliques du mercure se conduisant de même, il en résulte que cette réaction constitue un procédé de préparation des carbures forméniques.

Le sodium transforme le mercuréthyle en une masse spongieuse inflammable contenant du sodiuméthyle et dégageant par la chaleur un mélange d'éthylène et de son hydrure.

Cette propriété, déjà constatée pour le zinc, le bismuth, etc., peut donc être présentée d'une manière générale, en disant que les radicaux du mercure servent à préparer les radicaux organo-métalliques des autres métaux par substitution du métal au mercure.

Lorsqu'on fait agir l'éther allyliodhydrique sur le mercuréthyle, il y a décomposition, à 120°, conformément à la formule suivante :

$$2C^6H^5I + (C^2H^5Hg)^2 = C^{12}H^{10} + (C^4H^5Hg^2)I + C^4H^5I.$$

L'iodoforme agit aussi sur le mercuréthyle à 90° ; la réaction est très vive. Il se

forme de l'iodure de mercuréthyle, de l'éthylène, de l'éther éthyliodhydrique et de l'acétylène (*Suida. Wien. Akad. Ber.*, t. LXXXII, p. 549).

On peut supposer l'existence de radicaux du mercure de la formule $RR'Hg^2$, c'est-à-dire supposer la combinaison de 2 dérivés alcooliques différents avec le mercure. Tel serait l'*éthylométhylure de mercure* $(C^4H^5)(C^2H^3)Hg^2$. Certains chimistes ont admis l'existence de ce composé complexe, mais il présenterait une instabilité telle que par distillation il serait dédoublé en éthylure de mercure et en méthylure de mercure.

L'éthylométhylure de mercure n'existe donc pas.

Lorsqu'on fait réagir l'iodure de mercure-méthyle sur le zincéthyle, on a la réaction suivante :

$$2[(C^2H^3)Hg^2I]+2[(C^4H^5)^2Zn^2]=(C^2H^3)^2Zn^2+(C^4H^5)^2Hg^2+Zn^2I^2.$$

On a supposé que le zinc-méthyle réagissait sur le chlorure mercuro-éthyle conformément à la formule :

$$2[(C^4H^5)Hg^2Cl]+(C^2H^3)^2Zn^2=Zn^2Cl^2+2[(C^4H^5)(C^2H^3)Hg^2].$$

Le mélange de ces deux corps donne lieu à une élévation de température et Frankland considère le produit qui distille de 127° à 157° comme le radical mixte éthylméthylure de mercure, mais toutes les tentatives de purification par des distillations répétées donnent un mélange d'éthylure et de méthylure de mercure comme il a été dit plus haut.

COMPOSÉS PROPYLÉS.

MERCURE PROPYLE.

Form. : $\begin{cases} \text{Éq. } (C^6H^7)^2Hg^2 \\ \text{At. } (C^3H^7)^2Hg. \end{cases}$

Il a été préparé par M. Cahours. Il se prépare comme le mercure-éthyle.

C'est un liquide incolore, très odorant quand on le chauffe, d'une densité égale à 2,124 à 16°. Il bout à 189°-191°.

L'ensemble de ses propriétés chimiques le rapproche du mercuréthyle. Sous l'influence des différents agents chimiques, il se transforme en composés monopropyliques, c'est-à-dire en un sel de *mercuroso-propyle*.

C'est ainsi que l'*iode* s'y combine énergiquement et donne de l'*iodure de mercuroso-propyle* :

$$(C^6H^7)^2Hg^2+I^2=(C^6H^7)Hg^2I+C^6H^7I.$$

Une quantité plus grande d'iode donne :

$$(C^6H^7)^2Hg^2+2I^2=2C^6H^7I+Hg^2I^2.$$

On fait cristalliser l'iodure de mercuropropyle dans l'alcool.

Le *brome* agit de même.

Les hydracides agissent comme sur le mercure-éthyle.

L'acide sulfurique concentré, l'acide azotique étendu, donnent un sulfate et un azotate de mercurosopropyle.

En le chauffant à 100° avec de l'acide acétique concentré on obtient l'acétate de mercurosopropyle :

$$(C^6H^7)^2Hg^2 + C^4H^4O^4 = C^4H^3[(C^6H^7)Hg^2]O^4 + C^6H^8.$$

On obtient l'*oxyde* $(C^6H^7)Hg^2O.HO$, en atomes $(C^3H^7)Hg'(OH)$, en traitant le chlorure, le bromure ou l'iodure par l'oxyde d'argent humide.

La solution sirupeuse et alcaline de cet oxyde abandonne peu à peu des cristaux par son évaporation dans le vide sulfurique.

Il est précipité en blanc par les acides arsénique, oxalique et tartrique.

Le *chromate* est en beaux cristaux orangés quand il se sépare par refroidissemen de sa solution aqueuse bouillante.

Les sels de mercurosopropyle ont une odeur désagréable.

COMPOSÉ BUTYLÉ.

MERCURISO-BUTYLE.

Form. : Éq. $(C^8H^9)^2Hg^2$
At. $(C^4H^9)^2Hg = \left[{CH^3 \atop CH^3} \right\rangle CH - CH^2]^2Hg.$

Ce radical est comparable aux précédents comme propriétés et comme mode de formation.

Il a été étudié par M. Cahours.

C'est un composé bouillant à 205°-207°, d'une densité égale à 1,835 à 15°.

COMPOSÉS AMYLÉS.

MERCURISO-AMYLE.

Form. : Éq. $(C^{10}H^{11})^2Hg^2$
At. $(C^5H^{11})^2Hg = \left[{CH^3 \atop CH^3} \right\rangle CH - CH^2 - CH^2]^2Hg.$

Ce composé a été étudié spécialement par MM. Frankland et Duppa.

Il n'est point susceptible d'être volatilisé sans décomposition, mais est facilement entraîné par la vapeur d'eau.

Sa densité est 1,6663 à 0°.

Le *chlorure de mercuroso-isoamyle* $(C^{10}H^{11})Hg^2Cl$ est en cristaux, aiguilles fusibles à 86°.

L'*iodure* $(C^{10}H^{11})Hg^2I$ est en cristaux présentant la forme d'écailles, fusibles à 120°.

COMPOSÉS OCTYLÉS.

MERCUROCTYLE.

Form. : { Éq. $(C^{16}H^{17})^2Hg^2$
At. $(C^8H^{17})^2Hg$.

Le mercuroctyle a été obtenu par Eichler en faisant réagir l'éther octyliodhydrique, en présence d'éther acétique, sur l'amalgame de sodium.

C'est un liquide non volatil, d'une densité égale à 1,342 à 17°.

Une température de 200° le dédouble en mercure et en dioctyle.

Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

On peut, par les procédés ordinaires, obtenir les différents sels de mercuroso-octyle. Avec ces sels on a préparé l'hydrate d'oxyde.

L'*hydrate d'oxyde de mercuroso-octyle* $(C^{16}H^{17})Hg^2O.HO$, en atomes $(C^8H^{17})Hg(OH)$, se forme quand on fait réagir l'oxyde d'argent en présence d'eau sur le chlorure de mercuroso-octyle.

Il est en cristaux jaunes, fusibles à 75°, très peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition, très facilement solubles dans l'alcool froid. Il a une réaction alcaline très marquée, dégage l'ammoniaque de ses sels et précipite les oxydes métalliques.

L'*iodure* $(C^{16}H^{17})Hg^2I$ est un sel cristallisable, facilement soluble dans l'alcool bouillant.

On l'obtient sous forme d'un précipité blanc et brillant en traitant le mercure octyle par l'iode solide et en ajoutant de l'alcool au mélange.

RADICAUX AROMATIQUES DU MERCURE.

Parmi les radicaux aromatiques du mercure on a étudié le mercure phényle et ses dérivés. On connaît aussi le mercure-crésyle et le mercure-naphtyle.

MERCURE PHÉNYLE.

Form. : { Éq. $(C^{12}H^5)^2Hg^2$
At. $(C^6H^5)^2Hg$.

Formation et préparation. — Il se forme lorsqu'on chauffe quelques heures au réfrigérant ascendant une solution de monobromobenzol dans le benzol avec de l'amalgame de sodium, surtout en présence d'un peu d'éther acétique. On peut opérer dans de l'huile de houille bouillant de 100° à 140°.

Lorsque la réaction est terminée, on décante le liquide encore chaud, on l'évapore et on reprend par la benzine ou l'alcool pour obtenir le mercure phényle cristallisé.

Propriétés. — Il est en prismes rhombiques, incolores, mais se colorant en jaune à la lumière, dont le point de fusion est 120°.

Ils sont insolubles dans l'eau, facilement solubles dans le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine, plus difficilement solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant.

Par une chaleur modérée, une partie se sublime tandis que l'autre se décompose en mercure, benzine, diphényle et charbon.

Le mercure-phényle, traité par 2 molécules de chlore, de brome ou d'iode, se scinde en monochloro-, monobromo- ou monoiodobenzol et chlorure, bromure ou iodure de mercure.

Lorsque l'on ne fait réagir qu'une molécule de chlore, de brome ou d'iode, ou lorsqu'on le chauffe à 110° avec du chlorure, du bromure ou de l'iodure de mercure et un peu d'alcool, il se transforme en *chlorure de mercure monophényle* $(C^{12}H^5)Hg^2Cl$ ou chlorure de mercuroso-phényle, cristallisé en tables rhombes, fusibles à 250°. Ce sel, chauffé à 240°-250° avec du chlorure benzoïque, donne de la benzophénone.

Le *bromure* $(C^{12}H^5)Hg^2Br$ est en tables rhombes qui fondent à 275°-276°, et l'*iodure* $(C^{12}H^5)Hg^2I$ fond à 265°-266°.

L'hydrogène, le sodium et le sulfure alcalin réagissant sur ces composés, régénèrent le mercure-phényle.

En chauffant le chlorure avec de l'oxyde d'argent humide on obtient l'oxyde hydraté de mercure monophényle, $C^{12}H^5Hg^2O.HO$.

Donnons quelques-unes des propriétés de ces différents sels :

Chlorure. — Sel en tables rhombes, fusibles à 250°; insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et la benzine à froid.

Le chlore le transforme en benzine chlorée et chlorure mercurique. Il sert, par double décomposition avec les sels d'argent, à préparer les sels de mercurosophényle.

Bromure. — Propriétés semblables à celles du chlorure, fusible à 275-276°.

Iodure. — On fait réagir l'iode et le mercure phényle en présence de sulfure de carbone. L'iodure se forme en même temps que de la benzine iodée :

$$(C^{12}H^5)^2Hg^2 + I^2 = (C^{12}H^5)\,Hg^2I + C^{12}H^5I.$$

Fond à 265-266°.

Cyanure. — Se forme : 1° par double décomposition entre l'iodure de mercurosophényle et le cyanure d'argent; 2° en chauffant le mercure phényle avec le cyanure de mercure.

Il fond à 203-204°, et est complètement décomposé à 120°, par l'acide chlorhydrique ou par la potasse alcoolique.

Oxyde $(C^{12}H^5)Hg^2OHO$, en atome $(C^6H^5)Hg(OH)$. — Tous les sels précédents, traités par l'oxyde d'argent humide, donnent de l'hydrate d'oxyde de mercuroso-phényle. On opère à la température de l'ébullition en liqueur alcoolique.

Il est soluble dans l'alcool, la benzine et l'eau bouillante; cristallise en prismes rhombiques qui ne fondent pas même à 200°.

Il décompose les sels ammoniacaux, précipite certains oxydes métalliques, et se combine aux acides pour donner des sels.

Azotate $(C^{12}H^5)Hg^2O,AzO^5$. — Se forme en faisant réagir l'azotate d'argent sur le chlorure de mercuroso-phényle : cristaux rhombiques, insolubles dans l'eau froide, un peu solubles à chaud, plus solubles dans l'alcool ou la benzine à l'ébullition.

Ils fondent à 165-168°, en se décomposant.

Carbonate $C^2[(C^{12}H^5)Hg^2]^2O^6$. — Faire réagir le carbonate d'argent sur le chlorure de mercuroso-phényle. Sel insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, et décomposable par les acides.

Formiate $C^2H[(C^{12}H^5)Hg^2]O^4$. — On fait bouillir le mercure phényle avec l'acide formique. Cristaux tabulaires blancs, fusibles à 171°.

Acétate $C^4H^3[(C^{12}H^5)Hg^2]O^4$. — Il se forme :

1° Par réaction de l'acétate d'argent sur le chlorure, bromure, etc... de mercurosophényle. On opère en présence d'alcool.

2° Quand on fait bouillir le mercure phényle et l'acide acétique concentré.

3° En chauffant, à 120°, du mercure phényle, de l'acétate de mercure et de l'alcool.

Sel en prismes clinorhombiques, fusible à 148-149°, soluble dans l'eau bouillante.

Au-dessus de 150°, la chaleur le décompose en charbon, mercure, benzine, diphényle, acide et anhydride acétiques.

L'acide chlorhydrique et l'iode le décomposent.

Propionate $C^6H^5[(C^{12}H^5)Hg^2]O^4$. — Même préparation que les sels précédents. Cristaux mal définis, fusibles à 165-166°.

Sulfocyanate $C^2AzS,[(C^{12}H^5)Hg^2]S$. — Il résulte de la réaction du sulfocyanate de mercure sur le mercure phényle.

Cristaux fusibles à 226-227°.

On a préparé aussi un *myristate* en faisant réagir l'acide sur le mercure phényle à 120°. Il est en cristaux rhombiques.

MERCURE CRÉSYLE.

Ce radical est comparable comme formule et comme propriétés au mercure phényle.

MERCURE-NAPHTYLE.

Formule $\left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. } (C^{20}H^7)^2Hg^2 \\ \text{At. } (C^{10}H^7)^2Hg. \end{array} \right.$

Formation et préparation. — Il s'obtient en soumettant à une ébullition prolongée une solution benzolique de monobromonaphtaline avec l'amalgame de sodium.

L'amalgame de sodium doit être employé en excès, le temps de la réaction, faite en présence d'un peu d'éther acétique, doit être de 16 à 17 heures.

Par refroidissement le mercure naphtyle se sépare, on le fait cristalliser dans la benzine ou le sulfure de carbone.

Propriétés. — Petits prismes rhombiques, incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool bouillant, facilement solubles dans le sulfure de carbone ou dans le chloroforme.

Il fond à 243° et ne se laisse pas distiller sans altération.

Il se combine directement à l'iode et fournit de l'iodure de mercurosonaphtyle et de la naphtaline iodée :

$$(C^{20}H^7)^2Hg^2 + I^2 = (C^{20}H^7)Hg^2I + C^{20}H^7I.$$

Il donne, lorsqu'on le chauffe avec les acides iodhydrique, bromhydrique et chlorhydrique, de la naphtaline et de l'iodure, du bromure, du chlorure de mercure.

Avec l'acide azotique on a, dans les mêmes conditions, du nitrate de mercure et de la naphtaline nitrée ; avec l'acide sulfurique il se forme de l'acide naphtylsulfureux et du sulfate de mercure.

Ce composé, étant saturé, ne donne point de produits d'addition directe ; toute réaction ne peut que le décomposer et donner des sels de mercurosonaphtyle. Les principaux sont :

L'*iodure de mercuroso-naphtyle* $(C^{20}H^7)Hg^2I$. — 1° On vient de dire comment il se forme. — Il faut opérer dans le sulfure de carbone, chasser ce dissolvant et faire cristalliser dans l'alcool bouillant. 2° Il se forme encore en chauffant à 150° du mercure naphtyle, de l'iodure de mercure et de l'alcool.

Sel en prismes rhombiques allongés, solubles dans l'alcool bouillant, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine. Il fond à 185°.

Le *bromure* $(C^{20}H^7)Hg^2Br$. — Les conditions de formation sont les mêmes que pour le sel précédent.

Aiguilles flexibles, fusibles à 195-196°.

Un excès de brome donnerait du bromure mercurique et de la naphtaline bromée ; un excès d'iode agirait de même sur l'iodure.

L'hydrogène naissant agissant sur ces deux sels régénère le mercure naphtyle :

$$2[(C^{20}H^7)Hg^2Br] + H^2 = (C^{20}H^7)^2Hg^2 + 2HBr + Hg^2.$$

Le formiate, l'acétate et le butyrate ont été préparés.

Le *formiate* est un liquide huileux.

L'*acétate* est en petits cristaux, disposés sphériquement, fusibles à 154°. Il se forme en faisant bouillir du mercure naphtyle dans l'acide acétique. Il est soluble dans l'alcool, qu'on utilise pour le faire cristalliser, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone.

Le *butyrate* est un sel cristallisé en aiguilles fusibles à 200°.

CHAPITRE III

RADICAUX DE LA TROISIÈME SÉRIE

Radicaux dérivés du bismuth, du bore, du thallium et de l'aluminium.

Formule générale . . . . MR^3.
Pour l'aluminium . . . . M^2R^3.

I

Radicaux dérivés du bismuth.

Le bismuth forme avec les radicaux d'alcools des composés qui se rapprochent de ceux dérivés de l'arsenic, mais le bismuth n'est pas susceptible de donner naissance à des composés quaternaires.

On connaît deux éthylures de bismuth : le bismuth-éthyle $(C^4H^5)Bi$ et le bismuth-triéthyle $(C^4H^5)^3Bi$.

Il paraît exister encore un sesquibismuthéthyle $(C^4H^5)^3Bi^2$, mais on ne connaît point de combinaison de ce dernier radical. Le bismuth-triéthyle ne montre qu'une très faible tendance à former des combinaisons, ce qui résulte de ce que les affinités du bismuth sont satisfaites; néanmoins le bismuth triéthyle peut se combiner à d'autres corps pour donner un groupement de la formule BiX^5, mais ce dernier groupement est bien moins stable que celui de la formule BiX^3, ce qui explique qu'on n'ait point obtenu un composé formé par 5 radicaux alcooliques combinés avec un équivalent de bismuth.

BISMUTH-ÉTHYLE.

Form. { Éq. $(C^4H^5)Bi$
Form. { At. $(C^2H^5)Bi''$.

On obtient le bismuth-éthyle combiné au chlore, et ce chlorure sert à préparer les autres sels de bismuth-éthyle.

Chlorure de bismuth-éthyle ($C^4H^5,BiCl^2$).

Formation. — Il se produit à l'état de chlorure par action, en solution alcoolique, du sublimé sur le bismuth-triéthyle (Dunhaupt) :

$$(C^4H^5)^3Bi + 2Hg^2Cl^2 = (C^4H^5)BiCl^2 + 2[Hg^2(C^4H^5)Cl].$$

Préparation et propriétés. — Le chlorure reste en dissolution dans la liqueur après la séparation du chlorure de mercuréthyle, séparation obtenue par concentration au bain-marie de la liqueur alcoolique.

En continuant la concentration, on obtient des cristaux plats et blancs de chlorure de bismuth-éthyle, décomposables partiellement lorsqu'on reprend par l'eau en laissant une poudre blanche. La solution donne alors, par l'addition d'iodure de potassium, de l'iodure de bismuth-éthyle dont on se servira pour préparer les autres composés de bismuth-éthyle.

L'iodure de bismuth-éthyle ($C^4H^5)BiI^2$ se produit dans les conditions qu'on vient d'indiquer.

Il se dépose en magnifiques paillettes hexagonales à peine solubles dans l'eau, mais assez solubles dans l'alcool.

Le bromure de bismuth-éthyle ($C^4H^5)BiBr^2$ ne se forme point par la même réaction que l'iodure, mais résulterait de l'action de l'acide bromhydrique sur l'oxyde.

Oxyde de bismuth-éthyle ($C^4H^5)BiO^2$.

Formation. — On traite l'iodure par la potasse :

$$(C^4H^5)BiI^2 + 2K^2HO^2 = 2KI + (C^4H^5)BiO^2 + H^2O^2.$$

Préparation et propriétés. — On ajoute à une solution d'iodure de bismuth-éthyle de la potasse, d'où résulte de l'iodure de potassium et de l'oxyde de bismuth-éthyle, sous forme d'un précipité jaunâtre aisément soluble dans un petit excès de potasse. Rapidement lavé à l'alcool absolu et desséché dans le vide, c'est une poudre amorphe, qui prend feu immédiatement au contact de l'air, en répandant une épaisse fumée jaune d'oxyde de bismuth.

Cet oxyde combiné aux acides donne des sels.

Sulfate de bismuth-éthyle ($C^4H^5)BiO^2.S^2O^6$. Il se forme en traitant l'iodure de bismuth-éthyle par le sulfate d'argent :

$$(C^4H^5)BiI^2 + Ag^2O^2.S^2O^6 = 2AgI + (C^4H^5)BiO^2.S^2O^6.$$

On décompose exactement du sulfate d'argent en poudre par une solution d'iodure de bismuth-éthyle dans l'alcool faible. Cette solution, après séparation de l'iodure d'argent, contient uniquement du sulfate de bismuth-éthyle.

On peut retransformer le sulfate en iodure, en ajoutant à la solution de l'iodure de potassium.

Le sulfate de bismuth-éthyle est très instable, car la solution de ce sel, concentrée

sur l'acide sulfurique, se décompose en laissant déposer du sous-sulfate de bismuth.

Nitrate de bismuth-éthyle $(C^4H^5)BiO^2 2AzO^5$. Il s'obtient en mélangeant exactement un équivalent d'iodure de bismuth-éthyle et 2 équivalents d'azotate d'argent :

$$C^4H^5BiI^2 + 2AgOAzO^5 = C^4H^5BiO^2.2AzO^5 + 2AgI.$$

On emploie des solutions alcooliques. Après filtration, la liqueur est abandonnée dans le vide sulfurique.

Elle se prend d'abord en une liqueur sirupeuse qui peu à peu se transforme en cristaux radiés, d'une odeur butyrique et d'une saveur métallique marquées.

Ce sel est entièrement soluble dans l'eau, mais préparé depuis un certain temps il n'est plus que partiellement soluble et laisse une poudre blanche non dissoute.

La chaleur du bain-marie suffit pour décomposer la solution aqueuse de ce sel et précipiter du sous-nitrate de bismuth. Si l'on chauffe même doucement les cristaux d'azotate de bismuth-éthyle, ce corps se décompose avec ignition.

Le sulfure doit répondre à la formule $(C^4H^5)BiS^2$. Il est très peu stable et se forme lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'iodure de bismuth-éthyle; c'est un précipité noir brunâtre doué d'une odeur fétide. Son instabilité est telle que, desséché même dans le vide, il se transforme presque complètement en sulfure de bismuth.

BISMUTH-TRIÉTHYLE.

Form. { Éq. $(C^4H^5)^3Bi$
Form. { At. $(C^2H^5)^3Bi$.

Syn. : bismuthure d'éthyle, bisméthyle.

Il a été obtenu par Breed en 1852.

Formation. — Ce corps se produit par action de l'éther éthyliodhydrique sur un alliage de bismuth et de potassium.

Soit :

$$3C^4H^5I + BiK^3 = 3KI + (C^4H^5)^3Bi.$$

Préparation. — On prépare d'abord l'alliage de bismuth et de potassium, en charbonnant doucement dans un creuset de Hesse couvert, un mélange de 50 parties de bismuth pulvérisé finement et de 40 parties de tartre également pulvérisé. On chauffe progressivement, de façon à porter le creuset au rouge blanc au bout d'une demi-heure au plus. On arrête le feu et on laisse refroidir. L'alliage de bismuth et de potassium se rassemble au fond du creuset en un culot cristallin blanc d'argent. Il est très fusible et reste souvent liquide ou mou après refroidissement. On peut le conserver très bien dans des vases fermés.

Pour préparer le bismuth-triéthyle on procède comme il suit :

On réduit l'alliage en poudre fine et on l'introduit dans de petits ballons, munis d'un tube à distillation, par petite portion (20 grammes environ), et on verse rapi-

dement sur l'alliage un excès d'éther iodhydrique : on bouche l'appareil avec un long tube étroit muni d'un réfrigérant plongé dans la glace. La réaction s'établit rapidement et le mélange s'échauffe assez pour que l'excès d'éther éthyliodhydrique distille dans le récipient.

On introduit dans le ballon de l'eau purgée d'air, on ferme hermétiquement, on maintient au bain-marie jusqu'à ce que la masse soit ramollie et que l'iodure de potassium soit dissous.

On opère ainsi sur un certain nombre de ballons (10 ou 12).

On transvase le contenu, ramolli par l'eau, dans un grand ballon rempli de gaz carbonique ; on agite à plusieurs reprises avec beaucoup d'éther, car le bismuth-triéthyle est peu soluble dans l'éther.

On ajoute ensuite de l'eau purgée d'air à l'éther et l'on chasse ce dernier par distillation au bain-marie. Après cette opération, le bismuth-triéthyle reste dans la cornue au fond de l'eau qu'on a ajoutée. Il est purifié par distillation avec de l'eau, agitation avec de l'acide azotique étendu pour enlever des traces d'oxyde et dessiccation sur du chlorure de calcium.

L'accès de l'air doit être aussi complètement évité que possible dans toutes ces opérations.

Propriétés. — Le bismuth-triéthyle est un liquide huileux, incolore, ou souvent jaunâtre, et d'une densité de 1,82. L'odeur, fort désagréable, ressemble à celui du stibéthyle ; respiré même en petite quantité, il produit à l'extrémité de la langue une sensation de chaleur désagréable.

A l'air il répand d'épaisses fumées jaunâtres et s'enflamme avec une légère explosion en répandant des nuages d'oxyde de bismuth. La combustion est très vive si l'on verse un peu de bismuth-triéthyle sur un corps facilement inflammable, du papier à filtre par exemple. Une solution éthérée abandonne peu à peu à l'air de l'oxyde de bismuth hydraté.

Il brûle dans le chlore en déposant du charbon; il brûle de même au contact du brome.

L'acide azotique fumant le décompose avec explosion. Chauffé dans une cornue, il commence à bouillir au-dessous de 50° en émettant des gaz exempts de bismuth et inflammables, puis le thermomètre monte rapidement au-dessus de 160°, et tout à coup il se produit une violente explosion qui brise l'appareil.

Il peut être distillé avec de l'éther, mais il y a décomposition partielle, car la liqueur dépose peu à peu de l'hydrate d'oxyde de bismuth. Le même dépôt se forme par l'évaporation spontanée d'une solution alcoolique de bismuth-triéthyle.

Recouvert d'un peu d'eau, il s'oxyde rapidement en exhalant une fumée blanche. Il y a formation d'hydrate de bismuth et d'alcool ; l'eau qui baigne le précipité est très amère et précipite en jaune par l'hydrogène sulfuré. Ce dépôt est du ***sulfobismuthate de bismuth-triéthyle***, c'est-à-dire un mélange de sulfure de bismuth et de sulfure de bismuth-triéthyle.

Dunhaupt donne à ce corps la formule

$$(C^4H^5)^3BiS^2.2BiS^3.$$

En solution éthérée l'hydrogène sulfuré transforme en quelques semaines le bismuth-triéthyle en beaux cristaux de sulfure de bismuth.

En solution alcoolique le soufre donne de l'éther sulfhydrique et du sulfure de bismuth.

Dans les mêmes conditions, le *brome* forme peu à peu du sous-bromure de bismuth, l'*iode* donne des précipités jaunes ou rouges suivant la concentration, et la liqueur filtrée aussitôt, puis maintenue à 40°, abandonne une huile rouge. Le liquide étant alors décanté, dépose par refroidissement des aiguilles rouges peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et l'éther, dont la formule est : $(C^4H^5)^3Bi.I^2$.

Le chlorure mercurique agit très nettement : Les deux corps étant en solutions alcooliques, produisent par le mélange un abondant précipité de chlorure mercureux au cas où l'on verse la solution de bismuth-triéthyle dans celle du sel de mercure. En opérant d'une manière inverse et la solution de bismuth-triéthyle étant additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, aucun précipité ne se produit d'abord; mais en attendant il s'en sépare un, volumineux et très soluble à chaud. La réaction est terminée lorsqu'une goutte du liquide ne précipite plus le sublimé. La réaction produite est exprimée par la formule suivante :

$$4HgCl + (C^4H^5)^3Bi = \underset{\text{Chl. de mercuréthyle.}}{2[C^4H^5Hg^2Cl]} + \underset{\text{Chlorure de bismuth-éthyle.}}{(C^4H^5)BiCl^2}.$$

En solution alcoolique, le bismuth-triéthyle réduit le *nitrate d'argent* et en précipite de l'argent métallique; la liqueur renferme probablement de l'azotate de bismuth-triéthyle, car évaporée, même à une douce chaleur, elle donne du sous-nitrate de bismuth.

L'*acide azotique* étendu le dissout avec un faible dégagement de bioxyde d'azote; au bout d'un certain temps, la liqueur cristallise : les cristaux se décomposent si l'on tente de les dessécher.

Nous avons indiqué déjà une des conditions de formation du composé qualifié *sulfobismuthate de bismuth-triéthyle* $(C^4H^5)^3BiS^2.2BiS^3$, il convient d'ajouter qu'il se forme par action de l'hydrogène sulfuré sur une solution nitrique faible de bismuth-triéthyle.

C'est un précipité jaune, devenant rapidement brun, et doué d'une odeur fétide. Il est insoluble dans l'eau et facilement soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

II

Radicaux dérivés du bore.

Lorsque le zinc-méthyle ou le zinc-éthyle réagit sur un éther borique, il en résulte soit du méthylate, soit de l'éthylate de zinc, si l'éther était un éther méthylique ou un éther éthylique. Le bore se combine au radical alcoolique qui était uni primitivement au zinc.

Cette réaction a été appliquée par Frankland à la préparation du bore-méthyle et par Frankland et Duppa à celle du bore éthyle :

$$2[(C^4H^4)^3BO^3.3HO] + 3[(C^2H^3)^2Zn^2] = 3[(C^4H^5O^2Zn^2] + 2[(C^2H^3)^3B].$$

Ces composés $(C^2H^3)^3B$ et $(C^4H^5)^3B$ sont des radicaux, car ils fonctionnent comme composés incomplets, et sont susceptibles de fixer deux composés monovalents ou un corps bivalent

Les radicaux du bore s'enflamment spontanément à l'air et brûlent avec une flamme verte. Dans le chlore ils s'enflamment avec une violente explosion. Ils se combinent à l'ammoniaque pour donner des composés cristallisés qui, sous l'influence des acides, se dédoublent, à la température ordinaire, en leurs produits constituants.

BORE MÉTHYLE.

Form. { Éq. $(C^2H^3)^3B$
At. $(CH^3)^3B$.

Syn. : Bore triméthyle, triméthylborine.

Le *bore méthyle* s'obtient en faisant réagir le zinc méthyle sur l'éther borique.

Préparation. — On mélange dans un ballon entouré de glace pilée et de sel, volumes égaux d'éther borique et de solution éthérée de zinc méthyle : on laisse quelques heures en contact. Puis on réunit ce ballon à un premier flacon qu'on entoure d'un mélange réfrigérant; ce flacon est réuni à un second qui contient un peu d'ammoniaque. L'éther et le zinc méthyle en excès se condenseront dans le premier flacon lorsqu'on distillera, l'ammoniaque retiendra du bore méthyle.

Avant de distiller, on emplit l'appareil d'azote. On retire le ballon du mélange réfrigérant et on chauffe peu à peu un bain d'eau froide dans lequel on le place.

La combinaison d'ammoniaque et de bore méthyle est décomposée par un acide étendu et le bore méthyle recueilli dans des éprouvettes sur le mercure.

Propriétés. — Ce radical est un gaz incolore à odeur insupportable, la densité a été trouvée égale à 1,9108, la théorie indique 1,9314. Il se liquéfie à 10° sous 3 atmosphères de pression.

Ce gaz est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, spontanément inflammable à l'air, avec lequel il peut, rapidement mélangé, donner un mélange détonant.

Il fait explosion quand on le dirige dans du chlore.

La combinaison ammoniacale $(C^2H^3)^3B.AzH^3$ est blanche, parfaitement cristallisable dans l'éther, fusible à 56°, volatile à 110°. La densité de vapeur est 1,25.

Les solutions alcalines absorbent avec avidité le bore méthyle, et ces solutions évaporées dans le vide laissent un résidu gommeux. Le composé potassique $(C^2H^3)^3B.KO.HO$ en atomes $(CH^3)^3B''K(OH)$ est obtenu plus facilement en faisant réagir la potasse alcoolique sur la combinaison ammoniacale.

Ce composé est alcalin et soluble dans l'eau.

Avec la soude, la chaux et la baryte, on a obtenu des composés semblables.

BORE ÉTHYLE.

Form. $\begin{cases} \text{Éq. } (C^4H^5)^3B \\ \text{At. } (C^2H^5)^3B. \end{cases}$

Syn. : Bore-triéthyle Triéthylborine.

Formation. — 1° On fait réagir le zinc éthyle en excès sur l'éther borique ;

2° Ou, on traite le zinc éthyle par le chlorure de bore :

$$2BCl^3 + 3[(C^4H^5)^2Zn^2] = 3Zn^2Cl^2 + 2[(C^4H^5)^3B].$$

Pour séparer le bore éthyle, on recueille ce qui passe à la distillation de 92° à 150°. La distillation doit être faite en évitant l'accès de l'air. Le produit obtenu est rectifié au moins deux fois, et lorsque le bore éthyle est pur il bout à 95°.

Propriétés. — Le bore éthyle est un liquide fortement odorant qui bout à 95° et dont la densité est 0,6961 à 23°. La densité de vapeur a été trouvée égale à 3,40, la théorie indiquant 3,38. Il s'enflamme spontanément à l'air et brûle avec une flamme verte.

Lorsque l'action de l'oxygène de l'air est graduée, il donne $(C^4H^5)(C^4H^5O^2)^2B$, composé liquide que l'eau dédouble en alcool et en un produit cristallisé, l'acide éthylborique :

$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ O^2H \\ O^2H \end{matrix}\right\} B$, qui représente de l'acide borique dans lequel O^2H

serait remplacé par C^4H^5 ; ce composé est aussi qualifié d'oxyde hydraté de borure d'éthyle.

Cet acide éthylborique est facilement sublimable, facilement soluble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction acide, mais il ne se combine pas avec les bases.

L'acide chlorhydrique concentré réagit sous l'influence de la chaleur, soit à 95°-99°, sur le bore éthyle, conformément à l'équation :

$$(C^4H^5)^3B + HCl = (C^4H^5)^2BCl + C^4H^6.$$

L'ammoniaque se combine au bore éthyle pour donner $(C^4H^5)^3B.AzH^3$. Liquide analogue comme propriétés chimiques à la combinaison que donne le bore méthyle avec l'ammoniaque.

Ajoutons qu'on obtient encore un *acide diboroéthylpentaéthylique* $(C^4H^5O^2)^5(C^4H^5)B^2$ bouillant à 112° et décomposable par l'eau en acide éthylborique en faisant réagir le zinc éthyle sur l'éther borique.

$$2[(C^4H^4)^3BO^3 3HO] + (C^4H^5)^2Zn^2 = \begin{bmatrix} C^4H^5 \\ (C^4H^5O^2)^2 \end{bmatrix} B, (C^4H^5O^2)^3B +$$
$$+ (C^4H^5)(C^4H^5O^2)Zn^2.$$

Ce composé acide se forme en vertu de la pentavalence de bore, absolument comme se forme l'oxyde $(C^4H^5)^3B.O^4$, en atomes $(C^2H^5)^3B \lt O$. *L'oxyde de boréthyle* ou de triéthylborine est un liquide incolore, bouillant à 125° et décomposable par l'eau en oxyde hydraté de borure d'éthyle.

Le composé $(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^2B$, en atomes $C^2H^5O - B = (C^2H^5)^2$, bout à 102°-105° ; il est décomposé par l'eau, qui régénère de l'alcool :

$$(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^2B + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + (O^2H)(C^4H^5)^2B.$$

Il existe encore des composés du bore tels que $(C^4H^5O^2)(C^4H^5)(O^2H)B$, en atomes $(C^2H^5O) - B \lt {C^2H^5 \atop OH}$ etc... Nous renvoyons pour l'étude de ces corps au mémoire de Frankland (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXIV, p. 129, etc.)

III

Radicaux dérivés du thallium.

Les composés éthylés du thallium ont été étudiés par Hartwig et Hansen.

THALLIUM ÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $(C^4H^5)^2Tl$
Atom. . . . . . . $(C^2H^5)^2Tl' = {C^2H^5 \atop C^2H^5} \gt Tl'$.

Le radical n'existe pas à l'état libre.

Chlorure de thallium éthyle $(C^4H^5)^2TlCl$. Ce chlorure est formé en chauffant du zinc éthyle en solution éthérée avec du chlorure de thallium :

$$(C^4H^5Zn)^2 + TlCl^3 = Zn^2Cl^2 + (C^4H^5)^2Tl,Cl.$$

C'est un corps solide ; dans l'alcool il cristallise en aiguilles, qui se décomposent violemment à 190° en formant du chlorure de thallium, TlCl.

100 parties d'eau en dissolvent à la température ordinaire 2,76 parties, et à 92° dissolvent 3,57 parties. Il est bien moins soluble dans l'alcool, l'alcool à 78° dissout seulement 0,33 parties pour 100.

Il abandonne son chlore à l'azotate d'argent.

Iodure de thallium éthyle $(C^4H^5)^2TlI$. Il est en petits cristaux feuilletés qui détonent à 195°. 100 parties d'eau froide en dissolvent 0,10 parties ; à 96°, 0,34 par-

ties; 100 parties d'alcool froid en dissolvent 0,07 parties, et à l'ébullition 0,08.

L'azotate $(C^4H^5)^2TlOAzO^5$ se dissout à 70° dans la proportion de 5,67 parties dans 100 parties d'eau.

Le sulfate $[(C^4H^5)^2TlO]^2S^2O^6$ cristallise en aiguilles qui détonent à 205°. Ce sel est très soluble dans l'eau (65,4 parties pour 100 parties), qui à 90° en dissout 87,3 parties pour 100 parties.

Le phosphate $[(C^4H^5)^2TlO]^3PhO^5$ cristallise aussi en aiguilles, moins solubles à chaud qu'à froid : 100 parties d'eau froide dissolvent 23,70 parties et à 75° seulement 20,7.

L'acétate fond à 212°.

La base libre, ou l'*hydrate d'oxyde de thallium éthyle* $(C^4H^5)^2TlO,HO$, en atomes $(C^2H^5)^2Tl(OH)$, s'obtient en traitant le sulfate par une proportion équivalente de baryte :

$$[(C^4H^5)^2TlO]^2S^2O^6 + 2BaO,HO = 2BaOSO^3 + 2[(C^4H^5)^2TlO,HO]$$

Il importe de remarquer qu'on ne l'obtient pas par action de l'oxyde d'argent sur le chlorure.

Il cristallise en aiguilles fines, plus solubles à froid (15,1 pour 100 d'eau) qu'à chaud (8 parties seulement à 88°).

C'est une base énergique, qui cependant n'absorbe pas l'acide carbonique.

On n'a pu séparer le radical à l'état libre. Quand on chauffe le chlorure de thallium éthyle avec du zinc éthyle, il se sépare du thallium.

IV

Radicaux dérivés de l'aluminium.

Nous plaçons les dérivés de l'aluminium dans cette série pour éviter de faire une série à part. En supposant $Al^2 = M$, ces composés rentreraient dans la série du bismuth, du bore et du thallium.

A la température ordinaire, l'aluminium n'exerce aucune action sur les éthers iodhydriques ; à 100°, une réaction sensible se manifeste ; à 130° en 24 heures et en tubes scellés, la réaction est complète.

ALUMINIUM MÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $(C^2H^3)^3Al^2$
Atom. . . . . . . $(CH^3)^3Al$

L'aluminium méthyle a été découvert par M. Cahours.

Formation. — Il se forme : 1° par action de l'éther méthyliodhydrique sur l'aluminium en feuilles minces (Cahours). On obtient de l'iodure d'aluminium méthyle :

$$Al^2I^3,Al^2(C^2H^3)^3 = C^6H^9Al^4I^3.$$

2° Plus aisément en partant du mercure méthyle selon le procédé général.

On fait digérer le mercure méthyle avec l'aluminium pendant quelques heures vers 100° ou à froid pendant plusieurs jours (Buckton et Odling) :

$$2Al^2 + 3(C^2H^3Hg)^2 = 2[(C^2H^3)^3Al^2] + 3Hg^2.$$

Propriétés. — L'iodure d'aluminium méthyle, obtenu par le procédé de M. Cahours $[(C^2H^3)^3Al^2]^2I^3$, est un liquide qui s'enflamme à l'air et décompose l'eau avec explosion en dégageant du formène. L'aluminium méthyle, obtenu par action de l'aluminium sur le mercure méthyle, étant séparé du mercure devenu libre, est distillé à l'abri de l'air. C'est un liquide incolore et mobile, se prenant un peu au-dessous de zéro en une masse de petits cristaux tabulaires. Il s'enflamme à l'air. Il bout à 130°.

La densité de vapeur étant prise à 163°, répond à 65, chiffre qui concorde avec la formule $[(C^2H^3)^3Al^2]^2$, car il approche du chiffre 72,5, qui concorderait avec la densité théorique de cette formule; mais si on prend la densité de vapeur à 220° et au-dessus, elle se trouve être égale à 40, chiffre qui correspond à la formule $(C^2H^3)^3Al^2$ qui répond théoriquement à 36,25.

Ou, si l'on veut, à 240° la densité de vapeur = 2,80, la théorie indiquant 2,50.

En présence de ces deux densités de vapeur, certains chimistes ont admis que l'aluminium méthyle fait partie d'une série de corps dont les densités de vapeur sont anormales, soit parce que ces corps existent dans deux états moléculaires de condensation, soit parce que leurs vapeurs n'acquièrent la qualité de vapeurs parfaites qu'à une température très élevée au-dessus du point d'ébullition, soit parce qu'elles se dissocient à partir d'une certaine température. On peut se demander si la densité de vapeur du chlorure d'aluminium observée à une température très élevée ne correspond pas à la densité de vapeur de l'aluminium méthyle prise au-dessus de 220°-240°.

Auquel cas les deux densités de vapeur et celle du chlorure et celle de l'aluminium méthyle à 240° ne seraient point des densités vraies et ne pourraient comme conséquence entrer en ligne de compte pour la détermination des formules des composés de l'aluminium. En tout cas il est intéressant de rapprocher les densités de vapeur de l'aluminium méthyle de la densité de vapeur de l'aluminium éthyle. La densité de vapeurs de ce dernier composé conduisant à la formule $(C^4H^5)^3Al^2$, car la densité de vapeur de ce dernier corps déterminé à 234° par le procédé Gay-Lussac a été trouvée égale à 4,5, la densité théorique pour $[(C^4H^5)^3Al^2]^2 = 3,9$, tandis que celle de la formule double $[(C^4H^5)^3Al^2]^2 = 7,8$. On doit donc admettre pour l'aluminium méthyle aussi bien que pour l'aluminium éthyle la formule générale Al^2X^3, soit $(C^2H^3)^3Al^2$ et $(C^4H^5)^3Al^2$.

Lorsqu'au contact de l'air l'aluminium méthyle s'enflamme, il y a formation d'abondants flocons d'alumine, noircis par du charbon non brûlé. Si l'action est graduée et si l'air est sec, il y a oxydation progressive et formation d'un produit analogue à celui qui résulte de l'action graduée de l'air sur le bore éthyle, tout en tenant compte des différences que la présence d'un corps comme l'alumine d'un côté et comme l'acide borique de l'autre amènent forcément dans la constitution du produit.

L'iode ne donne pas de produit d'addition directe, mais il y a formation de méthyliodure d'aluminium et d'éther méthyliodhydrique.

L'eau décompose l'aluminium méthyle avec explosion, en donnant du formène et de l'alumine hydraté :

$$(C^2H^3)^3Al^2 + 3H^2O^2 = Al^2O^3,3HO + 3C^2H^4.$$

ALUMINIUM ÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^3Al^2$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^3Al.$

Formation. — 1° Par action de l'aluminium en feuilles minces sur l'éther éthyliodhydrique. L'action est nulle à froid, mais se produit en chauffant, pendant 24 heures à 130°, en tubes scellés, le mélange des deux corps; on obtient ainsi un liquide volatil vers 340-350°, et de la formule :

$$Al^4(C^4H^5)^3I^3 = Al^2I^3,(C^4H^5)^3Al^2.$$

2° MM. Odling et Buckton indiquent de chauffer au bain-marie vers 100°, pendant plusieurs heures, de façon à déplacer tout le mercure, de l'aluminium en feuilles avec du mercure éthyle.

Le produit est rectifié dans l'hydrogène sur de l'aluminium :

$$Al^4 + 3[Hg^2(C^4H^5)^2] = 3Hg^2 + 2[(C^4H^5)^3Al^2].$$

Propriétés. — L'iodure double d'aluminium et d'aluminium éthyle est visqueux, incolore, d'une odeur désagréable, ayant quelque chose de celle de l'essence de térébenthine oxydée: Il fume à l'air et s'y enflamme. Au contact de l'eau il est décomposé avec explosion et production d'alumine hydratée, d'acide iodhydrique et d'un gaz inflammable qui doit être de l'hydrure d'éthylène :

$$Al^4(C^4H^5)^3I^3 + 6H^2O^2 = 2Al^2O^3 + 6HO + 3HI + 3C^4H^6.$$

Avec cet iodure d'aluminium triéthyle on prépare l'aluminium éthyle en le traitant par le zinc éthyle; l'attaque est très vive, il se forme de l'iodure de zinc.

Mais on obtient plus facilement l'aluminium éthyle en appliquant le procédé général qui consiste à substituer un métal au mercure du mercure éthyle, c'est-à-dire le deuxième mode de formation indiqué.

L'aluminium éthyle est un liquide mobile, incolore, inflammable à l'air, et brûlant avec une flamme bleuâtre et verte sur les bords. Il reste liquide à — 18°, et bout à 194°. La densité de vapeur prise à 234° par le procédé Gay-Lussac est 4,5, densité qui s'accorde assez bien avec la formule $(C^4H^5)^3Al^2$, car théoriquement cette formule répond à 3,9. Malgré l'écart notable constaté entre la densité théorique et le chiffre trouvé expérimentalement, il est facile de voir que la formule $(C^4H^5)^3Al^2$ doit être la vraie, car la formule double $[(C^4H^5)^3Al^2]^2$ ou $(C^4H^5)^6Al^4$ devrait donner 7,8. L'eau le décompose avec violence.

L'*oxygène sec*, s'y combinant lentement, donne des corps analogues à ceux que produit le bore éthyle.

L'*iode* donne des dérivés iodés, et de l'éther éthyliodhydrique.

L'aluminium donne encore avec l'iodure d'éthyle, à une température de 130°, le composé $(C^4H^5)^3Al^2I^3$.

Cet iodure est liquide, fume à l'air, bout à 340-350°, et est décomposé par l'eau avec violence.

Avec le zinc éthyle il donne de l'aluminium éthyle.

ALUMINIUM PROPYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $(C^6H^7)^3Al^2$
Atom. . . . . . . $(C^3H^7)^3Al$.

Formation.— On fait réagir l'aluminium en lames minces sur le mercure propyle (Cahours).

Propriétés. — Ce composé est liquide, incolore, inflammable à l'air avec une flamme bleu verdâtre accompagnée de fumées épaisses, formées de charbon et d'alumine.

Il bout à 248-252°.

ALUMINIUM ISOBUTYLE.

Formules { Équiv. . $(C^8H^9)^3Al^2$
Atom. . $(C^4H^9)^3Al = \left[\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CH^2 \right]^3 Al$.

Les conditions de formation sont les mêmes que celles des corps précédents.

C'est un liquide fumant à l'air.

Les propriétés chimiques de ce corps le rapprochent de l'aluminium propyle et de l'aluminium éthyle.

CHAPITRE IV

RADICAUX DE LA QUATRIÈME SÉRIE

Radicaux dérivés du soufre, du sélénium, du tellure, du plomb, de l'étain, du titane et du silicium.

Formule générale M^2R^4.

I

Radicaux dérivés du soufre.

SULFINES.

La formule générale des sulfines est $(C^{2n}H^{2n+1})^2S^2$ et le produit saturé obtenu par combinaison d'une sulfine avec 2 composés monovalents, ou 2 éléments d'un corps simple, ou enfin 2 corps simples différents, a pour formule $(C^{2n}H^{2n+1})^2S^2X^2$. De ce que les composés S^2R^2, Se^2R^2, Te^2R^2 sont susceptibles de donner des produits de la formule $S^2R^2X^2, Se^2R^2X^2, Te^2R^2X^2$, il résulte que les premiers composés, c'est-à-dire les éthers sulfhydriques neutres, les éthers sélénhydriques neutres et les éthers tellurhydriques neutres sont des radieaux.

Cette remarque, déjà faite dans la « première partie », doit nous arrêter de nouveau.

Nous y reviendrons done, en faisant remarquer que ce que nous disons des sulfines est applicable aux séléníncs et aux tellurines. Il ressort de la manière la plus évidente des travaux de M. Von Œfele et de M. Cahours que les composés de formule S^2R^2, soit les éthers sulfhydriques neutres, jouent le rôle de radicaux, la saturation du soufre exigeant pour être obtenue l'assimilation de 4 éléments monovalents, car les composés de la formule S^2X^4 sont les plus stables. Pour employer une expression plus générale, il eonvient de dire que S^2X^2 tend vers le terme S^2X^2YZ.

Prenons quelques exemples.

Mettons en présenee de brome un de ces éthers sulfhydriques neutres. Il fixera Br^2 pour donner un produit de la formule

$$S^2R^2Br^2.$$

Un éther iodhydrique agirait de même et donnerait :

$$S^2R^2,R'I.$$

R′ étant quelconque ou pouvant être le même que R. C'est ainsi que M. Von Œfele a produit l'iodure de triéthylsulfine en faisant réagir en vase clos l'éther éthyliodhydrique sur l'éther éthylsulfhydrique neutre :

$$(C^4H^5)^2S^2 + C^4H^5I = (C^4H^5)^3S^2I,$$

composé de la formule S^2X^4.

De cet iodure on pourrait tenter d'isoler le radical *triéthylsulfine*, mais, conformément à ce que nous avons vu précédemment, ce composé ne peut exister ou n'existerait qu'à l'état de sulfhexéthyle $(C^4H^5)^6S^4 = (C^4H^5)^3S^2 - S^2(C^4H^5)^3$, comparable au silicium hexéthyle. En effet, on n'a point réussi à isoler la triéthylsulfine, mais on obtient facilement tous les sels de ce radical en faisant réagir un sel d'argent sur l'iodure. On sépare ainsi un oxyde de triéthylsulfine, très soluble dans l'eau, à réaction alcaline prononcée et qui donne des sels avec des acides en traitant l'iodure de triéthylsulfine par l'oxyde d'argent humide. On arrive à produire les composés de la formule $S^2R^2R'I$ en remplaçant l'éther éthyliodhydrique par un autre éther; le composé résultant possédera les mêmes propriétés générales que le composé triéthylique.

L'oxydation des éthers sulfhydriques neutres, soit par l'acide azotique étendu, soit par l'acide fumant, donne différents produits.

On constate la formation de composés d'addition tels que :

$$(C^4H^5)^2S^2O^2 - (C^2H^3)^2S^2O^2$$
$$(C^4H^5)^2S^2O^4 - (C^2H^3)^2S^2O^4.$$

De plus, un des groupements R peut réagir avec l'eau :

$$R + H^2O^2 = (R + H) + HO^2;$$

HO^2 remplaçant R dans l'éther sulfhydrique, qui donne alors :

$$(H,C^4H^5)S^2O^4 - (H,C^2H^3)S^2O^4$$
$$(H,C^4H^5)S^2O^6 - (H,C^2H^3)S^2O^6$$

Ce qui vient d'être dit suffit à établir d'une façon indubitable le rôle de radicaux attribué aux éthers sulfhydriques.

Ces mêmes propriétées sont propres aux éthers sélénhydriques et tellurhydriques; nous n'en parlerons donc pas plus longuement et nous passerons maintenant à l'examen des sulfines.

DÉRIVÉS MÉTHYLÉS.

SULFURE DE MÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $(C^2H^3)^2S^2$
{ Atom. . . . . . . $(CH^3)^2S = (CH^3) - S - (CH^3)$.

Syn. : Sulfure méthyle. Éther méthylsulfhydrique neutre, méthylsulfine, diméthylsulfine.

Formation. — On fait réagir l'éther méthylchlorhydrique sur le monosulfure de potassium :

$$K^2S^2 + 2C^2H^3Cl = 2KCl + (C^2H^3)^2S^2.$$

Préparation. — On fait absorber à une solution de monosulfure de potassium pur, dans l'alcool méthylique, autant d'éther méthylchlorhydrique qu'elle peut en absorber. La saturation obtenue, on chauffe au bain-marie : il se dépose du chlorure de potassium et il distille du sulfure de méthyle. On le reçoit dans un récipient convenablement refroidi.

Propriétés. — C'est un liquide mobile, à odeur désagréable, bouillant à 41° (à 37°,1 — 37°,5 à 754^{mm},7. Beckmann), et dont la densité est égale à 0,845 à 21°. (Regnault.)

Il donne des produits de substitution, produits qui ne sont point à rapprocher de ceux qui dérivent de son caractère de composé incomplet, et qui seront mieux à leur place naturelle au chapitre où l'on traitera des éthers méthyliques. Nous nous contenterons de citer, comme exemple de ce genre de produits, ceux qui dérivent d'une substitution chlorée, tels que $(C^2H^2Cl)^2S^2$ — $(C^2HCl^2)^2S^2$ — et $(C^2Cl^3)^2S^2$. Ce dernier bout sans décomposition à 156-160°. (Riche.)

Le sulfure de méthyle se combine au sublimé, à l'iodure mercurique et au chlorure de platine.

Composé chloromercurique $(C^2H^3)^2S^2,Hg^2Cl^2$. Sel blanc, cristallin, à odeur désagréable, fusible à 150°, et décomposable à plus haute température.

Il est soluble dans l'alcool et l'éther à chaud et se sépare en petits cristaux aiguillés par refroidissement.

Composé instable perdant peu à peu à l'air du sulfure de méthyle.

Composé iodomercurique $(C^2H^3)^2S^2,Hg^2I^2$. On chauffe à 100° le composé chloromercurique avec de l'alcool et de l'éther méthyliodhydrique :

$$(C^2H^3)^2S^2Hg^2Cl^2 + 2C^2H^3I = 2C^2H^3Cl + (C^2H^3)^2S^2Hg^2I^2.$$

Ou encore, on chauffe ce même éther iodhydrique avec du sulfure de mercure :

$$2C^2H^3I + Hg^2S^2 = (C^2H^3)^2S^2Hg^2I^2.$$

Cristaux jaunes peu solubles dans l'alcool, fusibles à 87° (Loir) et décomposables à 165-170°.

On obtient des composés de plomb et d'argent comparables à ces composés mercuriques.

Le composé platinique a été étudié par M. Loir.

Composé platinique $[(C^2H^3)^2S^2]^2PtCl^4$. Il est en aiguilles jaune orangé, très faiblement odorantes, solubles dans l'alcool chaud.

Avant d'examiner les produits donnés par combinaison du sulfure de méthyle avec les corps simples, tels que le brome et l'oxygène, indiquons encore une propriété importante du sulfure de méthyle ; il peut se combiner aux éthers iodhydriques :

$$(C^2H^3)^2S^2 + C^2H^3I = (C^2H^3)^3S^2I.$$

Bromure de méthylsulfine $(C^2H^3)^2S^2Br^2$. Il se forme par action du brome sur le sulfure de méthyle. (Cahours.)

La réaction est violente, aussi convient-il d'opérer comme il suit : On laisse tomber le brome goutte à goutte dans du sulfure de méthyle mélangé d'eau. On arrête l'addition de brome quand la liqueur cesse de se décolorer. On obtient ainsi une masse cristalline déliquescente.

La solution aqueuse de ce corps l'abandonne dans le vide en beaux octaèdres jaunâtres.

Chlorure. Ce composé semble pouvoir être obtenu en opérant comme pour préparer le bromure ; mais il faut prendre bien plus de précautions, vu la violence de la réaction. De plus, la complexité de la réaction rend des plus difficiles l'obtention de ce produit.

Les acides *iodhydrique* et *bromhydrique* donnent des composés cristallisés, décomposables par l'eau, et dissociés en vase clos par la chaleur avec formation d'un sel de triméthylsulfine.

Oxyde de méthylsulfine $(C^2H^3)^2S^2O^2$. Syn. : oxysulfure de méthyle. — *Formation* : 1° On oxyde le sulfure de méthyle par l'acide nitrique fumant. Il se forme du nitrate d'oxyde de méthylsulfine $(C^2H^3)^2S^2O^2,HAzO^6$. Il faut avoir soin de refroidir pendant la réaction. Du composé formé on retire ensuite l'oxyde en amenant le sel à cristallisation, le purifiant par expression, le décomposant par le carbonate de baryte. On évapore de nouveau et on reprend par l'alcool, qui dissout l'oxyde seul.

2° On traite le bromure par l'oxyde d'argent humide :

$$(C^2H^3)^2S^2Br^2 + Ag^2O^2H^2O^2 = 2AgBr + H^2O^2 + (C^2H^3)^2S^2O^2.$$

L'évaporation à chaud des solutions de cet oxyde laisse un liquide sirupeux, ayant un aspect huileux, et qui par refroidissement se solidifie.

Cet oxyde n'est point volatil, est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Il se combine directement à l'acide azotique; en présence du zinc et de l'acide sulfurique, il est réduit et ramené à l'état de sulfure de méthyle.

Azotate. Nous avons vu comment ce sel est formé.
Il est très déliquescent. Il sert à préparer la diméthylsulfane.

Diméthylsulfane $(C^2H^3)^2S^2O^4$. On obtient la diméthylsulfane : 1° en chauffant, en tube scellé, le sulfure de méthyle avec de l'acide azotique fumant; 2° on le forme encore en chauffant à 100° l'azotate de méthylsulfine avec de l'acide sulfurique.

La diméthylsulfane peut être considérée comme de l'acide méthylsulfureux dont O^2H serait remplacé par C^2H^3.

La diméthylsulfane cristallise en prismes, qui fondent à 109° et qui ne se solidifient qu'à 99°. Elle se sublime bien au-dessous de son point d'ébullition et est volatile sans décomposition à 238°.

Le zinc et l'acide sulfurique agissent sur elle comme sur l'oxyde (Saytzeff).

Il existe d'autres composés diméthylés dans lesquels le corps qui s'ajoute au sulfure de méthyle est le soufre lui-même. Tels sont le disulfure et le trisulfure de méthyle.

Disulfure de méthyle $(C^2H^3)^2S^4$. De même que l'oxygène peut se combiner au sulfure de méthyle, le soufre peut donner un disulfure.

Formation : 1° On distille des solutions concentrées de disulfure de potassium et de méthylsulfate de chaux.

2° On sature d'éther méthylchlorhydrique une solution alcoolique de bisulfure de potassium.

Propriétés. — C'est un liquide jaunâtre, réfringent, qui commence à bouillir à 110°, et dont le point d'ébullition s'élève progressivement. Le produit pur, desséché au chlorure de calcium. distille de 116° à 118° (Cahours), à 112°,1 sous la pression 745mm,8 (Pierre). Le poids spécifique est 1,0655 à 0° et 1,046 à 18°.

La densité de vapeur est 47,8, la densité théorique étant 47.

Enflammé, le bisulfure de méthyle brûle avec une flamme bleue.

Le chlore se combine directement avec ce sulfure. Le sulfure tombant dans un flacon plein de chlore sec, il se dépose sur les parois du flacon des cristaux rhomboïques plats et jaunes. Un excès de chlore les transforme en un produit liquide jaune; sous l'influence de la radiation solaire, on a un liquide rouge.

Les cristaux ont pour formule $(C^2H^3)^2S^4Cl^2$; le liquide est du sulfure de méthyle perchloré $(C^2Cl^3)^2S^2$, accompagné de chlorure de soufre. (Riche.)

Le brome se substitue à l'hydrogène du bisulfure de méthyle.

L'acide azotique le transforme à chaud en acide méthylsulfureux. L'acide étendu (acide à 1,2 étendu de son volume d'eau) donne le composé $(C^2H^3)^2S^4O^4$. C'est une huile incolore et dense.

Trisulfure de méthyle $(C^2H^3)^2S^6$. Dans la préparation du bisulfure on remplace

le bisulfure alcalin par un polysulfure. A la distillation il passe d'abord du bisulfure, puis vers 200° le trisulfure. Liquide jaunâtre. (Cahours.)

Perchlorométhyltrisulfine $(C^2Cl^3)^2S^6$. Ce composé se forme en même temps que du perchlorométhylmercaptan $C^2Cl^3S^2Cl$, par réaction du chlore sec sur du sulfure de carbone contenant de l'iode en dissolution.

Ce composé est en prismes plats, fusibles à 57°,4 (Rathke). Lorsqu'on tente de le distiller, il se décompose.

TRIMÉTHYLSULFINE.

Formules { Équiv. . . . . . . $(C^2H^3)^3S^2$
Atom . . . . $(CH^3)^3S'$.

La triméthylsulfine ne peut exister à l'état libre. Si on l'obtenait libre, il est à priori admissible que la formule serait $[(C^2H^3)^3S^2]^2$ en atomes $(CH^3)^3S - S(CH^3)^3$, car les radicaux d'atomicité impaire n'existent point libres ou doublent leur formule, lorsqu'on réussit à les dégager des combinaisons.

De tous les dérivés de la triéthylsulfine, c'est l'iodure le plus important, car il se forme directement et sert à préparer les autres.

IODURE DE TRIMÉTHYSULFINE.

Formules { Équiv. . . . . . . $(C^2H^3)^3S^2I$
Atom . . . . $(CH^3)^3SI$.

Formation. — Ce composé se forme : 1° même à froid, par action de l'éther méthyliodhydrique sur le sulfure de méthyle :

$$(C^2H^3)^2S^2 + C^2H^3I = (C^2H^3)^3S^2I.$$

2° Par action de l'acide iodhydrique, à 100°, sur l'éther méthylsulfhydrique acide ou sur le sulfure de méthyle :

$$3(C^2H^2,H^2S^2) + HI = (C^2H^3)^3S^2I + 2H^2S^2$$
$$2[C^2H^3)^2S^2] + HI = (C^2H^3)^3S^2I + C^2H^2,H^2S^2.$$

3° En chauffant avec du sulfure de méthyle de l'iodure d'éthylène et de l'acide iodhydrique (Cahours) :

$$3[(C^2H^3)^2S^2] + C^4H^4I^2 = 2[(C^2H^3)^3S^2I] + C^4H^4S^2.$$

4° Par action du sulfocyanate de méthyle sur l'éther méthyliodhydrique.

Propriétés. — L'iodure de triméthylsulfine est soluble dans l'eau qui, par évaporation, l'abandonne en gros prismes; sa solution alcoolique le donne en cristaux tabulaires rhomboïdaux.

L'air les décompose avec mise en liberté d'iode.

L'iodure de triméthylsulfine, traité par l'oxyde d'argent humide, donne de l'*oxyde hydraté de triméthylsulfine* :

$$(C^2H^3)^3S^2I + AgO,HO = (C^2H^3)^3S^2O,HO + AgI.$$

L'oxyde de triméthylsulfine reste en solution. Il est doué d'une réaction très-alcaline et donne avec les acides chlorhydrique et sulfurique des sels déliquescents.

Le *chlorure* en solution donne par addition de chlorure de platine, quand la solution est assez concentrée, du *chloroplatinate de triméthylphosphine* $[(C^2H^3)^2S^2Cl)]^2PtCl^4$, cristallisable dans l'eau bouillante en prismes orangés, ou en un mélange de cubes et d'octaèdres, d'après Klinger.

Le chlorure peut se combiner aux chlorures d'or et de mercure. Le sel d'or $(C^2H^3)^3S^2Cl,Au^2Cl^3$ est cristallisable en gros prismes très facilement solubles dans l'eau.

Le *sulfate* est déliquescent.

L'*azotate* se combine à l'azotate d'argent pour donner un sel double, peu soluble dans l'eau, et cristallisé en longs primes.

En général les sels de triméthylsulfine peuvent être obtenus par double décomposition entre l'iodure et les sels d'argent, ils sont solubles et même déliquescents. (Cahours.)

La triméthylsulfine donne un certain nombre de composés plus ou moins complexes; nous allons en citer quelques-uns.

Sulfhydrate de triméthylsulfine $(C^2H^3)^3S^2,HS^2 + H^2O^2$. Il résulte de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde de triéthylsulfine :

$$(C^2H^3)^3S^2O,HO + H^2S^2 = (C^2H^3)^3S^2,HS^2 + H^2O^2.$$

Les propriétés de ce corps le rapprochent d'un sulfhydrate alcalin. Il dissout l'oxyde de triméthylsulfine et forme une sulfine de la formule $[(C^2H^3)^3S^2]^2S^2$. Ce dernier composé se transforme en sulfure de méthyle quand on chauffe sa solution aqueuse :

$$[(C^2H^3)^3S^2]^2S^2 = 3[(C^2H^3)^2S^2].$$

Ce sulfure de triméthylsulfine dissout le sulfure d'antimoine; il dissout de même le soufre. Il se forme dans le dernier cas le composé $[(C^2H^3)S^2]^2S^{10}$, qui s'oxyde rapidement au contact de l'air.

Hyposulfite de triméthylsulfine $[(C^2H^3)^3S^2O]^2S^4O^4 + H^2O^2$. Ce sel se forme par oxydation à l'air d'une solution aqueuse de triméthylsulfine sulfuré. Il cristallise en prismes droits à base rectangle, très hygroscopiques, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. A 135°, il donne du sulfure de méthyle.

MM. Brown et Blaikie ont préparé le chromate et l'iodate de triméthylsulfine, qui font explosion à 140°.

Oxalate de triméthysulfine $[(C^2H^3)^3S^2]^2C^4O^8 + H^2O^2$. Ce sel est en cristaux plats et avides d'humidité. A 140°, il se décompose conformément à la formule

$$[(C^2H^3)^3S^2]C^4O^8 = \underset{\text{Disulfure de méthyle.}}{(C^2H^3)^2S^4} + \underset{\text{Éther méthyloxalique.}}{(C^2H^3)^2C^4O^8}$$

Des composés complexes tout à fait comparables à ceux de la triméthylsulfine s'obtiennent en faisant réagir l'éther éthyliodhydrique sur le sulfure de méthyle ou l'iodure de méthyle sur le sulfure d'éthyle,
soit :

$$(C^2H^3)^2S^2 + C^6H^4I = (C^2H^3)^2(C^4H^5)S^2I.$$
Iodure de diméthyléthylsulfine.

$$(C^4H^5)^2S^2 + C^2H^3I = (C^4H^5)^2(C^2H^3)S^2I.$$
Iodure de diéthylméthylsulfine.

Le premier de ces produits complexes a donné à M. Cahours des oxydes et des sels bien définis, le second a donné avec le chlorure de platine un chloroplatinate cristallisé,

$$[(C^4H^5)^2(C^2H^3)S^2Cl]^2PtCl^4 \text{ (Dehn).}$$

On peut supposer deux radicaux alcooliques différents fixés sur le soufre $RR'S^2$, soit le sulfure d'éthyle-amyle, et tenter de fixer sur ce composé incomplet un éther iodhydrique autre, soit l'éther méthyliodhydrique. Cette tentative a été faite par Saytzeff, mais il a obtenu un mélange d'éther éthyliodhydrique et amyliodhydrique, ainsi que de la triméthylsulfine.

Le bromure éthylénique (1 vol.), chauffé à 100° avec le sulfure de méthyle (2 vol.), se prend en masse. Il se forme des cristaux qui résultent de l'addition des deux corps :

$$2[(C^2H^3)^2Se^2] + C^4H^4Br^2 = (C^2H^3)^4(C^4H^4)S^4Br^2,$$

produit qui serait représenté en atomes par $\left.\begin{matrix}(CH^3)^4\\(C^2H^4)''\end{matrix}\right\} S^2Br^2$.

Ce sel est déliquescent, insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool même à chaud, et très soluble dans l'eau.

Les sels d'argent le décomposent. L'oxyde d'argent donne l'oxyde $(C^2H^3)^4(C^4H^4)S^4O^2$ ou un hydrate de cet oxyde. Cet oxyde se combine aux acides et son chlorure $(C^2H^3)^4(C^4H^4)S^4Cl^2$ donne avec le chlorure de platine un chloroplatinate $(C^2H^3)^4(C^4H^4)S^4Cl^2,PtCl^4$ qui est en cristaux orangés.

Le bromure d'éthylène bromé se combine aussi à 100° au sulfure de méthyle,

$$3[(C^2H^3)^2S^2] + C^4H^3Br,Br^2 = (C^2H^3)^6(C^4H^3)S^6,Br^3;$$

de ce composé on retire l'oxyde libre par action de l'oxyde d'argent.

On peut combiner l'oxyde à l'acide chlorhydrique et préparer ensuite un chloroplatinate.

L'iodoforme donne à 100° avec le sulfure de méthyle un corps qui semble être $(C^2H^3)^6(C^2H)S^6I^3$.

L'étude de ces derniers composés est due à M. Cahours.

DÉRIVÉS ÉTHYLÉS.

SULFURE D'ÉTHYLE.

Form. : { Éq. $(C^4H^5)^2S^2$
At. $(C^2H^5)^2S$.

Synon. : Protosulfure d'éthyle, éther éthylsulfhydrique neutre.

Formation. — 1° Par action de l'éther éthylchlorhydrique ou de l'éther éthyliodhydrique sur le monosulfure de potassium :

$$2(C^4H^5Cl) + K^2S^2 = K^2Cl^2 + (C^4H^5)^2S^2$$
$$2(C^4H^5I) + K^2S^2 = K^2I^2 + (C^4H^5)^2S^2.$$

2° En faisant réagir $S^2O^2Cl^2$ et le zinc éthyle (Gauhe).
3° En distillant le sulféthylate mercurique :

$$(C^4H^5S^2)^2Hg^2 = (C^4H^5)^2S^2 + Hg^2S^2.$$

4° En distillant du monosulfure de potassium sec et de l'éthylsulfate de baryte sec.

Préparation. — Le monosulfure de potassium est d'abord préparé en saturant d'hydrogène sulfuré un volume donné d'une solution de potasse, puis en y ajoutant un égal volume de la même solution potassique. On fait ensuite passer des vapeurs de chlorure d'éthyle dans cette solution de monosulfure, de façon à la saturer. La solution étant dans une cornue tubulée, on distille à une douce chaleur en maintenant pendant toute la distillation le passage d'un courant de vapeurs d'éther éthylchlorhydrique. Le produit condensé est additionné d'eau, et le liquide huileux qui précipite est, après séparation, desséché sur du chlorure de calcium. Après dessiccation on le distille.

Si la préparation est faite avec l'éther iodhydrique, il suffit de distiller un mélange de cet éther et de monosulfure en solution alcoolique. On termine la préparation comme lorsqu'on a employé l'éther chlorhydrique.

Propriétés. — Le sulfure d'éthyle est un liquide à odeur désagréable, pénétrante, alliacée, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Il bout à 91°-91° 9 à 754^{mm},7 (Beckmann).

La densité est de 0,825 à 20°, — 0,8367 à 0°.

Il brûle à l'air avec une flamme bleue, en donnant du gaz sulfureux.

Dans une atmosphère de chlore il s'enflamme, tandis que lorsqu'on fait arriver du chlore dans du sulfure d'éthyle, il se forme des produits de substitution chlorée (Riche) et de l'éther éthylchlorhydrique.

Il se combine avec plusieurs chlorures métalliques. C'est ainsi qu'une solution de sublimé donne, dans une solution alcoolique de sulfure d'éthyle, un précipité cristallin :

$$(C^4H^5)^2S^2Hg^2Cl^2;$$

avec le chlorure de platine on obtient :

$$[(C^4H^5)^2S^2]^2PtCl^4.$$

L'acide azotique agit différemment, selon son degré de concentration. L'acide étendu oxyde le sulfure d'éthyle en le transformant en oxysulfure d'éthyle :

$$(C^4H^5)^2S^2O^2.$$

Cet oxysulfure est un liquide épais qui ne distille point sans décomposition.

L'acide fumant le transforme en *diéthylsulfone* ou *diéthylsulfane* $(C^4H^5)^2S^2O^4$. Il se dégage en même temps des vapeurs nitreuses et il ne se forme que des traces d'acide sulfurique.

Enfin, l'acide azotique peut transformer le sulfure d'éthyle en acide éthylsulfureux $C^4H^4.H^2O^2.S^2O^4$.

Le composé $(C^4H^5)^2S^2O^2.HAzO^6$ a été obtenu par Beckmann.

C'est un produit sirupeux.

La *diéthylsulfane* a été aussi obtenue par Frankland et Lawrence, en faisant agir l'acide sulfureux sur le plombéthyle.

C'est un composé en tables rhombiques minces et longues, fusibles à 70°, qui ne se solidifient que vers 50°; il est déjà sublimable au-dessous de 100°, distille à 248° sans décomposition, et est soluble dans 6 p. 4 d'eau à 16°.

Il est réduit par l'hydrogène, dégagé par action du zinc sur l'acide sulfurique, et transformé en sulfure d'éthyle.

Il n'est attaqué ni par le pentachlorure de phosphore, ni par le zinc éthyle (Œfele).

L'*oxyde* $(C^4H^5)^2S^2O^2$ est un liquide épais, facilement soluble dans l'eau, et qui ne peut être distillé sans décomposition.

L'hydrogène naissant le transforme en sulfure d'éthyle.

M. Œfele considère la diéthylsulfane comme de l'acide éthylsulfureux dont l'oxhydryle aurait été remplacé par un groupement éthyle.

Les deux produits oxydés du sulfure d'éthyle, la diéthylsulfane et l'oxyde de sulfure éthyle, se préparent comme il suit :

Préparation de la diéthylsulfane. — On fait tomber goutte à goutte du sulfure d'éthyle dans de l'acide azotique fumant placé dans une cornue tubulée dont le col est relevé. La réaction se fait à la température ordinaire avec un vif dégagement de chaleur.

On évapore au bain-marie, et la liqueur sirupeuse se prend en cristaux qu'on purifie par recristallisation dans l'eau.

Préparation de l'oxysulfure d'éthyle. — On prend de l'acide azotique à 1,20

dans lequel on fait tomber du sulfure d'éthyle qui s'y dissout. On étend d'eau et on évapore au bain-marie pour chasser l'acide, ce qu'on obtient en ajoutant de l'eau plusieurs fois pour éviter une concentration trop marquée.

On ajoute alors du carbonate de baryte, on évapore à siccité, et on reprend par l'alcool.

La solution alcoolique additionnée d'éther est filtrée, évaporée à siccité, chauffée à 160°, avec de l'eau; ce qui peut rester de sel de baryte est alors détruit, et la solution laisse par évaporation l'oxysulfure.

Les composés mercuriques, platiniques, chlorés, etc., qui dérivent du sulfure d'éthyle, et dont nous ne dirons que quelques mots, sont les suivants :

$(C^4H^5)^2S^2Hg^2Cl^2$. On fait réagir en dissolution alcoolique le sulfure d'éthyle et le sublimé.

Il est purifié par dissolution et cristallisation dans l'éther ou l'esprit de bois.

Prismes monocliniques, fusibles à 90°.

$(C^4H^5)^2S^2Hg^2I^2$. Résulte de l'action de l'iodure d'éthyle sur le composé précédent, ou de l'iodure d'éthyle sur le sulfure de mercure. On chauffe à 100° en tubes scellés. Ce composé est très peu soluble dans les dissolvants neutres.

Il est en petits cristaux allongés jaunâtres, fusibles à 110°, décomposables vers 180°.

$[(C^4H^5)^2S^2]^2PtCl^4$. Sel en cristaux orangés fusibles à 108°, et précipitant les sels de potasse en dissolution alcoolique.

M. Demarcay a obtenu les deux composés : $(C^4H^5)^2S^2Ti^2Cl^4$ et $[(C^4H^5)^2S^2]^2Ti^2Cl^4$.

$(C^4H^3Cl^2)^2S^2$, $(C^4H^2Cl^3)^2S^2$, $(C^4HCl^4)^2S^2$ et $(C^4Cl^5)^2S^2$ ont été obtenus par M. Riche.

Tous ces produits, excepté le sulfure d'éthyle perchloré, se forment par action du chlore dans un vase refroidi et placé dans l'obscurité sur le sulfure d'éthyle.

On mène l'action progressivement, le chlore étant amené d'abord en petite quantité et le tube à dégagement ne plongeant point dans l'éther.

L'opération demande plusieurs heures. On sépare les produits par fractionnement.

Le dernier $(C^4Cl^5)^2S^2$ se forme sous l'influence de la radiation solaire.

Sulfure d'éthyle bi- ou tétrachloré $(C^4H^3Cl^2)^2S^2$. Liquide jaune clair, bouillant à 167°-172° et d'une densité de 1,547 à 12°.

Sulfure d'éthyle tri- ou hexachloré $(C^4H^2Cl^3)^2S^2$. Corps huileux, jaune foncé, bouillant à 189-192°.

Sulfure d'éthyle tétra- ou octochloré $(C^4HCl^4)^2S^2$. Liquide jaune, à odeur insupportable, bouillant à 217°-222°, d'une densité égale à 1,673 à 24°.

Sulfure d'éthyle perchloré $(C^4Cl^5)^2S^2$. Ce corps se forme au soleil par action du chlore sur le sulfure d'éthyle. A ces différentes réactions ajoutons que le sulfure d'éthyle se combine, sous l'influence de la chaleur, à l'éther éthyliodhydrique pour donner de l'iodure de triéthylsulfine.

TRIÉTHYLSULFINE.

Form. : { Éq. $(C^4H^5)^3S^2$
At. $(C^2H^5)^3S'$.

Radical inconnu à l'état libre, mais dont on connaît un grand nombre de composés. Le plus important, car il sert à préparer les autres, est l'iodure de triéthylsulfine.

IODURE DE TRIÉTHYLSULFINE.

Form. : { Éq. $(C^4H^5)^3S^2I$
At. $(C^2H^5)^3SI$.

Formation. — 1° On chauffe le sulfure d'éthyle avec de l'éther éthyliodhydrique et un peu d'eau (Œfele) :

$$(C^4H^5)^2S^2 + C^4H^5I = (C^4H^5)^3S^2I.$$

2° Par action de l'acide iodhydrique sur le sulfure d'éthyle ou par action de l'éther éthyliodhydrique sur l'éther sulfhydrique acide (Cahours) :

$$2[(C^4H^5)^2S^2] + HI = (C^4H^5)^3S^2I + C^4H^4.H^2S^2.$$
$$C^4H^4.H^2S^2 + 2C^4H^5I = (C^4H^5)^3S^2I + HI.$$

3° En remplaçant dans les réactions l'iodure d'éthyle par le bromure. Mais la réaction est plus lente.

4° On l'obtient encore par action de l'acide iodhydrique sur le mercaptan :

$$3[C^4H^4.H^2S^2] + HI = (C^4H^5)^3S^2I + 2H^2S^2.$$

Le chlorure d'éthyle ne donnerait que des traces de triéthylsulfine dans les conditions où le bromure et l'iodure réagissent efficacement.

Propriétés. — L'iodure de triéthylsulfine est un corps solide en cristaux rhombiques plats, facilement solubles dans l'eau.

Sous l'influence de la chaleur il se dédouble pour donner à la distillation du sulfure d'éthyle et de l'éther iodhydrique :

$$(C^4H^5)^3S^2I = (C^4H^5)^2S^2 + C^4H^5I,$$

par le fait d'un dédoublement inverse de la réaction qui a donné naissance à l'iodure de triéthylsulfine.

Sous l'influence de l'oxyde d'argent humide il donne de l'*oxyde hydraté de triéthylsulfine* :

$$(C^4H^5)^3S^2I + AgOHO = AgI + (C^4H^5)^3S^2OHO \text{ en atomes } = (C^2H^5)^3S(OH).$$

Composé cristallisable et déliquescent, bleuissant fortement le tournesol et absorbant l'acide carbonique de l'air.

Il décompose les sels ammoniacaux, précipite les oxydes métalliques, et donne des sels hygrométriques et difficilement cristallisables avec les acides sulfurique et chlorhydrique.

Cette base n'est point volatile et doit être rapprochée de la potasse par l'ensemble de ses propriétés.

Les principaux sels de triéthylsulfine sont :

Le *chlorure* $(C^4H^5)^3S^2Cl$, dont on vient d'indiquer le mode de formation.

Le *chloroplatinate* $[(C^4H^5)^3S^2Cl]^2PtCl^4$. Il est obtenu par action du chlorure platinique sur le chlorure de triéthylsulfine.

Il cristallise facilement par évaporation de sa solution aqueuse, les cristaux sont des prismes monocliniques d'un rouge jaune foncé, solubles à 20°,7 dans 50 parties d'eau.

Le *chloromercurate* $(C^4H^5)^3S^2Cl.4Hg^2Cl^2$. Composé soluble dans 65 p. 8 d'eau à 20°, et dans 8 p. à 80°.

Les composés $(C^4H^5)^3S^2I.Hg^2I^2$ et $(C^4H^5)^3S^2TH^3$ ont été étudiés par Jörgensen (*Journal für prakt. Chem.* [2] T. VI. 82).

L'*azotate* $(C^4H^5)^3S^2AzO^6$ se forme lorsqu'on traite l'iodure par l'azotate d'argent :

$$(C^4H^5)^3S^2I + AgAzO^6 = AgI + (C^4H^5)^3S^2AzO^6.$$

Le *cyanure* $(C^4H^5)^3S^2Cy$ résulte de l'action du cyanure d'argent sur l'iodure de triéthylsulfine.

Il cristallise en aiguilles et est décomposé par une solution chaude de carbonate de soude en sulfure d'éthyle, ammoniaque et acide propionique (Gauhe).

BISULFURE D'ÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $(C^4H^5)^2S^4$
Atom. . . . . . . $(C^2H^5)^2S^2$.

Formation. — Le bisulfure d'éthyle ou éthyldisulfine se forme :

1° Par action de l'éthylsulfate de potasse sur le bisulfure de potassium;
2° De l'éther oxalique sur le même bisulfure ;
3° En traitant le mercaptan par l'acide azotique;
4° Par distillation sèche de l'éthylsulfocarbonate de potasse ;
5° En traitant le mercaptan par l'acide sulfurique concentré :

$$2[C^4H^4,H^2S^2] + S^2H^2O^8 = (C^4H^5)^2S^4 + S^2O^4 + 2H^2O^2.$$

6° Par action d'une solution d'acide iodhydrique (bouillant à 127°) sur la sulfaldéhyde $(C^4H^4S^2)^3$. On chauffe à 160° (Böttinger);

7° En faisant passer de l'éther chlorhydrique dans une solution alcoolique de bisulfure de potassium.

Préparation. — La préparation de ce corps peut être faite en distillant dans une grande cornue un mélange de trisulfure de potassium et d'éthylsulfate de chaux, des deux sels étant pris en quantités égales; le produit huileux qui distille est lavé à plusieurs reprises à l'eau, desséché sur du chlorure de calcium et distillé de nouveau en conservant ce qui passe à 151°.

Ou encore en distillant, soit 1 partie éthylsulfate de potasse et 2 parties de bisulfure de potassium, soit 2 parties de foie de soufre et 3 parties d'éthylsulfate. Quand le contenu de la cornue s'épaissit, on ajoute de l'eau et on distille tant qu'il passe en produit huileux.

Le liquide huileux est séparé, lavé, séparé de nouveau, desséché sur du chlorure de calcium, et fractionné par distillation, on conserve enfin ce qui passe à 151°.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, à odeur d'ail, et d'aspect huileux. Il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, neutre aux réactifs colorés. Il bout à 151°. (Cahours.)

Sa densité diffère peu de celle de l'eau. L'oxygène de l'air ne l'attaque pas; lorsqu'on l'enflamme, il brûle avec une flamme bleue en donnant du gaz sulfureux.

Respiré, il produit des maux de tête et détermine même des accidents convulsifs passagers.

De toutes ses réactions les plus importantes sont les deux suivantes :

L'acide azotique concentré le transforme en acide éthylsulfureux, l'acide azotique étendu donne $C^4H^5S^2O^4,C^4H^5S^2$, soit $(C^4H^5)^2S^4O^4$ *dioxysulfure d'éthyle*, liquide qu'on ne peut distiller sans décomposition.

Avec l'éther iodhydrique il donne de l'iodure de triéthylsulfine.

La *dichloroéthyldisulfine* $(C^4H^4Cl)^2S^4$ se forme par action à 100° du chlorure de soufre sur l'éthylène. (Guthrie, *An. der Chem. u. Pharm.* t. CXIX, 91, t. CXXI, p. 108).

On obtient aussi, par action du chlore sur ce composé, l'*hexachloroéthylsulfine* $(C^4H^2Cl^3)^2S^2$. Le *tétrachloroéthyldisulfine* $(C^4H^3Cl^2)^2S^4$ a été aussi préparé par Guthrie. Nous ne les décrirons pas (Voir Guthrie, *loc. cit.* et *An. der Chem. u. Pharm.*, t. CXVI, 234).

TRISULFURE D'ÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^2S^6$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^2S^3$.

Il a été obtenu par M. Cahours en même temps que le bisulfure d'éthyle; on le sépare de ce dernier par distillation fractionnée. Il passe à température plus élevée que le bisulfure, dont il se rapproche par l'ensemble de ses réactions. C'est un liquide lourd et huileux.



TÉTRASULFURE D'ÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $(C^4H^5)^2S^8$
Atom. . . . . . . $(C^2H^5)^2S^4$.

Il se forme par réaction du chlorure de soufre S^4Cl^2 sur le mercaptan éthylique, les deux corps étant en solution dans le sulfure de carbone :

$$2[C^4H^4H^2S^2] + S^4Cl^2 = (C^4H^5)^2S^8 + 2HCl.$$

C'est un liquide huileux fortement odorant, qui dans un courant de vapeur d'eau se dédouble en soufre et en trisulfure d'éthyle.

PENTASULFURE D'ÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . . $(C^4H^5)^2S^{10}$
Atom. . . . . . $(C^2H^5)^2S^5$.

M. Löwig a obtenu par action d'une solution alcoolique d'éther oxalique, sur une solution également alcoolique de pentasulfure de potassium, une substance blanche, fusible, soluble dans l'alcool, qu'il a considérée comme du pentasulfure d'éthyle.

Clæsson a obtenu ce pentasulfure en chauffant à 150° du tétrasulfure d'éthyle avec du soufre. (*Journ. für prakt. Chem.* (2), XV, 214.)

COMPOSÉS MÉTHYL-ÉTHYLES.

SULFURE DE MÉTHYL-ÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)(C^4H^5)S^2$
Atom. . . . . $(CH^3)(C^2H^5)S = (CH^3)S(C^2H^5)$.

Syn. : Méthyl-éthyle sulfine.

Préparation. — On chauffe en tubes scellés, et en prenant la précaution de ne point dépasser 150°, un équivalent de disulfophosphate d'éthyle et un équivalent d'alcool méthylique.

On chauffe pendant quelques heures ; il se forme du sulfure de méthyle et d'éthyle, de l'acide diéthylsulfophosphorique, et des produits secondaires.

Les tubes contiennent une masse solide et un liquide qui est du sulfure de méthyle éthyle presque pur.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, fluide, à odeur désagréable comme le sulfure de méthyle; il bout à 65-66° (Krüger). Sa densité est 0,837 à 20° (Claesson).

La densité de vapeur a été trouvée égale à 37,66, la théorie indiquant 37,9.

Ce composé donne des produits d'addition comme le sulfure de méthyle ou le sulfure d'éthyle. Avec le sublimé on aurait $(C^2H^3)(C^4H^5)S^2,Hg^2Cl^2$, tandis qu'avec l'iodure mercurique on a $[(C^2H^3)(C^4H^5)S^2]^2Hg^2I^2$. (Linnemann.)

Ce dernier corps est un précipité cristallin jaune.

Traité par l'acide azotique fumant ou par le permanganate de potasse le sulfure de méthyle-éthyle est transformé en *méthyléthylsulfone* $(C^2H^3)(C^4H^5)S^2O^4$ qui cristallise en aiguilles fines, fusibles à 36°. Ce corps bout sans décomposition. Il est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, difficilement soluble dans l'éther à froid, facilement soluble dans le chloroforme et la benzine.

IODURE DE MÉTHYLDIÉTHYLSULFINE.

Formules { Équiv. . . . . . . $(C^2H^3)(C^4H^5)^2S^2I$
{ Atom. . . . . . . $(CH^3)(C^2H^5)^2SI$.

On peut supposer 2 isomères : $(C^4H^5)^2(C^2H^3)S^2I$ et $(C^4H^5)(C^2H^3)S^2,C^4H^5I$.

Le premier se forme en chauffant à 100° du sulfure d'éthyle, de l'éther méthyliodhydrique et un quart de volume d'eau :

$$(C^4H^5)^2S^2 + C^2H^3I = (C^4H^5)^2(C^2H^3)S^2I.$$

C'est un liquide sirupeux. Les autres sels de méthyldiéthylsulfine sont difficilement cristallisables, les sels doubles le sont plus facilement.

Le *chloroplatinate* est en cristaux fusibles à 214°.

Le *sel double* formé avec le chlorure *d'or* est en aiguilles jaunes fusibles à 192°.

Le *composé mercurique* $(C^4H^5)^2(C^2H^3)S^2Cl,6Hg^2Cl^2$ est en cristaux du système hexagonal, fusibles à 198°.

Le produit isomère $(C^4H^5)(C^2H^3)S^2C^4H^5I$ résulte de l'action du sulfure de méthyle-éthyle sur l'iodure d'éthyle, à 100° :

$$(C^4H^5)(C^2H^3)S^2 + C^4H^5I = (C^4H^5)(C^2H^3)S^2C^4H^5I.$$

Si l'on chauffait à 120°, on obtiendrait de l'iodure de triméthyle et de l'iodure de triéthylsulfine.

Il est cristallisable, mais les cristaux aiguillés qu'on obtient sont déliquescents.

Le *chloroplatinate* fond à 186°. Il est en cristaux du système monoclinique.

Le *sel d'or* fond à 178°.

Les méthyldiéthylsulfines et leurs dérivés ont été étudiés par Krüger.

DÉRIVÉS PROPYLIQUES.

SULFURE DE PROPYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $(C^6H^7)^2S^2$
Atom. . . . . . . $(C^3H^7)^2S$.

Syn. : Propylsulfine, éther propylsulfhydrique neutre.

Les conditions de formation et de préparation de ce composé sont les mêmes que celles des sulfines dont il a déjà été parlé.

Propriétés. — La propylsulfine, préparée avec l'alcool propylique normal, est un composé bouillant à 130-135°, dont la densité est 0,814 à 17°. (Cahours.)

L'iodure de tripropylsulfine se prépare dans les conditions ordinaires.

— Le sulfure de propyle, préparé avec l'alcool propylique secondaire, bout à 120°,5 à la pression 763mm (Beckmann). Par action de l'acide azotique sur cet éther on obtient de l'acide isopropylsulfonique, de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique; l'oxydation est moindre avec le permanganate de potasse, il se forme de l'*isopropylsulfone* $(C^6H^7)^2S^2O^4$, dont les cristaux sont fusibles à 36°, et facilement solubles dans l'eau chaude.

DÉRIVÉS BUTYLIQUES.

SULFURE DE BUTYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^8H^9)^2S^2$
Atom. . . . . $(C^4H^9)^2S$.

Syn. : Butylsulfine. Éther butylsulfhydrique neutre.

La butylsulfine normale bout à 182°, la densité est 0,8523 à 0°; l'acide azotique de densité 1,3 la transforme en *oxyde* $(C^8H^9)^2S^2O^2$.

Cet oxyde cristallise en aiguilles fusibles à 32°. Grabowski a examiné aussi l'action de l'acide fumant, il y a avec ce dernier formation de *butylsulfone* $(C^8H^9)^2S^2O^4$.

La butylsulfone est en cristaux aplatis, fusibles à 43°,5.

L'*isobutylsulfine* $(C^8H^9)^2S^2$, en atomes $\left[\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle CH-CH^2\Big]^2S$, diffère de la butylsulfine par ses propriétés physiques. Elle se volatilise à 172-173°, à la pression de 747 millim., à 170°,5 à la pression de 752 millim.; la densité est 0,836 à 10°. (Beckmann.)

La butylsulfine qui dérive de l'alcool secondaire bout à 165°, et a une densité égale à 0,8317 à 23°.

Reymann l'a combinée à l'éther méthyliodhydrique et obtenu ainsi l'*iodure de méthyldibutylsulfine :*

$$(C^8H^9)^2S^2 + C^2H^3I = (C^8H^9)^2(C^2H^3)S^2I.$$

Les sulfines butyliques ont été étudiées par MM. Saytzew, Grabowsky, Beckmann et Reymann.

On obtient les composés isobutyliques oxydés, soit par l'acide azotique, soit par le permanganate de potasse.

L'*oxyde d'isobutylsulfine* $(C^8H^9)^2S^2O^2$ est obtenu par action de l'acide azotique. Il peut être combiné aux acides et donner des sels.

L'*isobutylsulfone* résulte de l'oxydation de l'oxyde par le permanganate. Elle est liquide mais solidifiable dans un mélange réfrigérant. Solidifiée, elle fond seulement à 17°. Densité = 1,0056 à 18°. C'est un composé très stable, bouillant à 265° sans décomposition. (Beckmann.)

DÉRIVÉS AMYLIQUES.

SULFURE D'ISOAMYLE.

Form. { Éq. $(C^{10}H^{11})^2S^2$
At. $(C^5H^{11})^2S = \left[\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right>CH - CH^2 - CH^2\Big]^2S.$

Le sulfure d'isoamyle ou sulfine isoamylique a été préparé par Balard. Il bout à 216°, il est transformé en *oxyde* $(C^{10}H^{11})^2S^2O^2$ par l'acide azotique fumant.

Cet *oxyde* est en cristaux fins et longs, fusibles à 37°-38° et insolubles dans l'eau.

L'*isoamylsulfone* $(C^{10}H^{11})^2S^2O^4$ résulte de l'action du permanganate sur l'oxyde ; en traitant le sulfure d'isoamyle en tube scellé à 100° par l'acide azotique fumant on l'oxyde sans réussir à former du sulfone.

L'isoamylsulfone est cristallisée, fusible à 31° volatile à 295°, sans décomposition.

C'est un composé très stable, qui n'est modifié ni par les réducteurs, ni par l'acide sulfurique, ni par le perchlorure de phosphore.

BISULFURE D'ISOAMYLE.

Formules. { Éq. $(C^{10}H^{11})^2S^4$
At. $(C^5H^{11})^2S^2$.

De même que la sulfine isoamylique fixe O^2, elle peut fixer S^2 et donner ainsi le bisulfure d'isoamyle. C'est un composé volatil à 240°-260°.

La densité de ce corps est 0,918 à 19°.

Il existe des composés mixtes. Saytzew et Beckmann ont préparé des produits éthylisoamylique, tels que l'éthylisoamylsulfine.

L'*éthylisoamyle sulfine* $(C^{10}H^{11})(C^4H^5)S^2$ en atomes $\left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right\rangle CH - CH^2 - CH^2 \Big\} S(C^2H^5)$.

Ce composé complexe bout à 158°-159°. La densité est égale à 0,852 à 0°.

Les différents agents chimiques agissent sur lui à peu près comme sur les autres sulfines.

L'acide azotique fumant le transforme en *oxyde* $(C^{10}H^{11})(C^4H^5)S^2O^2$ qui est huileux, mais solidifiable dans un mélange réfrigérant.

L'éther méthyliodhydrique réagit à 100°, conformément à la formule suivante :

$$(C^{10}H^{11})(C^4H^5)S^2 + 3C^2H^3I = \underset{\text{Iodure de triméthylsulfine.}}{(C^2H^3)^3S^2I} + C^4H^5I + C^{10}H^{11}I.$$

Le permanganate de potasse transforme l'oxyde en *sulfone* $(C^{10}H^{11})(C^4H^5)S^2O^4$. C'est un liquide épais, solidifiable par un mélange réfrigérant et ne fondant ensuite qu'à 13°,5.

Sa densité est 1,0315 à 18° et son point d'ébullition 270°.

Les composés suivants ont été étudiés par Pelouze, Cahours, Moslinger et Fridau.

Hexylsulfine $(C^{12}H^{13})^2S^2$. On traite l'hydrure d'hexylène chloré par le sulfure de potassium.

$$2[C^{12}H^{13}Cl] + K^2S^2 = 2KCl + (C^{12}H^{13})^2S^2.$$

C'est un composé liquide, volatil à 230°.

Octylsulfine $(C^{16}H^{17})^2S^2$. Cette sulfine dérive de l'alcool octylique normal, c'est-à-dire de l'alcool caprylique qui existe à l'état d'éther acétique dans la graine de l'*Heracleum spondylium* et de l'*Heracleum giganteum*. Elle bout en s'altérant à 310°.

La densité est 0,8419 à 17°.

Cétylsulfine $(C^{32}H^{33})^2S^2$. Cette sulfine est en feuillets cristallisés, fusibles à 57°,5.

Ce composé a été étudié par Fridau (*Ann. der Ch. u. Ph.*, t. LXXXIII, p. 16).

II

Radicaux dérivés du sélénium.

DÉRIVÉS MÉTHYLÉS.

SÉLÉNIUM MÉTHYLE.

Formules. { Éq. $(C^2H^3)^2Se^2$
{ At. $(CH^3)^2Se''$.

Syn. : Séléniure de méthyle, éther méthylsélénhydrique neutre.

Les dérivés du sélénium méthyle ont été étudiés par Wœhler et Dean, Jackson et Cahours.

On prépare le sélénium méthyle en distillant une solution de méthylsulfate de potasse ou de baryte avec du séléniure de potassium.

Le séléniure de potassium ou de sodium peut être obtenu par action d'une lessive alcaline sur le pentaséléniure de phosphore.

C'est un liquide jaune rougeâtre, à odeur fortement désagréable, bouillant à 58°,2.

Il est plus dense que l'eau dans laquelle il est insoluble. Ses principales propriétés chimiques sont les suivantes :

L'acide azotique concentré le dissout aisément; il y a formation d'azotate $(C^2H^3)^2Se^2O^2.HAzO^6$; la concentration de cette solution nitrique donne des cristaux d'acide méthylsélénieux, surtout l'acide azotique étant en excès. Dans ces conditions, le sélénium méthyle, combiné à l'acide azotique, n'est pas déplacé de cette combinaison par l'acide chlorhydrique, mais l'acide sulfureux régénère du sélénium méthyle.

Il précipite le chlorure platinique : le précipité a pour formule $[(C^2H^3)^2Se^2]^2PtCl^4$. Ce corps est soluble dans l'alcool, qui par évaporation le dépose en cristaux plats et jaunes.

En opérant avec précaution, on peut obtenir de l'azotate de sélénium méthyle $(C^2H^3)^2Se^2O^2.HAzO^6$ en cristaux prismatiques fusibles à 90°,5. La solution aqueuse de ces cristaux est précipitable par l'acide chlorhydrique : il se forme du *chlorure* $(C^2H^3)^2Se^2Cl^2$.

On l'obtient cristallisé au moyen de l'alcool; les cristaux sont fusibles à 59°,5.

Le *bromure de sélénium méthyle* $(C^2H^3)^2Se^2Br^2$ et l'*iodure* $(C^2H^3)^2Se^2I^2$ se prépareraient comme le chlorure.

Le bromure est en cristaux jaunes fusibles à 82°.

Iodure de triméthylsélénium $(C^2H^3)^3Se^2I$.

L'iodure de méthyle s'unit au sélénium méthyle pour donner un composé comparable à l'iodure de triméthylsulfine (Cahours) :

$$(C^2H^3)^2Se^2 + C^2H^3I = (C^2H^3)^3Se^2I.$$

On détermine la réaction en solution benzylique et sous l'influence de la chaleur (Jackson).

On a obtenu aussi le composé $[(C^2H^3)^3Se^2Cl]^2PtCl^4$, qui cristallise en octaèdres de teinte rouge.

Bisélénium méthyle $(C^2H^3)^2Se^4$ en atomes $(CH^3)^2Se''=Se$.

Formation. — Il se forme par réaction du biséléniure de potassium sur le méthylsulfate de potasse :

$$2KSe^2 + 2[K.C^2H^3.S^2O^8] = (C^2H^3)^2Se^4 + 2S^2K^2O^8.$$

C'est un liquide jaune rougeâtre, d'une odeur très désagréable. Il est insoluble dans l'eau et plus dense que ce liquide.

Il se dissout dans l'acide azotique étendu. On obtient par action de l'acide chlorhydrique sur cette solution des cristaux auxquels on a attribué la formule :

$$[(C^2H^3)Se^2O^4HCl]^2 \quad \text{ou} \quad [(C^2H^3)Se^2O^2(O^2H)Cl]^2\ (?)$$

Nous renvoyons le lecteur pour la formule du produit obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur la solution de l'azotate aux mémoires originaux. (Wœhler, Dean, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XCVII, p. 5; Rathke, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CLII, p. 211.)

DÉRIVÉS ÉTHYLÉS.

SÉLÉNIUM ÉTHYLE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } (C^4H^5)^2Se^2 \\ \text{At. } (C^2H^5)^2Se = (C^2H^5)-Se-(C^2H^5). \end{cases}$$

Syn. : Éther sélénhydrique neutre, sélénéthyle, séléniure d'éthyle.

Formation. — 1° On distille à la cornue un mélange de séléniure de potassium finement pulvérisé et d'éther oxalique (Lœwig).

2° On introduit du pentaséléniure de phosphore dans une solution concentrée de potasse caustique et d'éthylsulfate de potasse. On distille ensuite le mélange.

3° On fait agir le monoséléniure de potassium sur le sulfovinate de potasse.

Préparation. — On prépare le monoséléniure de potassium en faisant dissoudre de la potasse dans un certain volume d'eau, et on divise la solution potassique en 2 parties égales. On sature l'une des parties de gaz sélénhydrique, en ayant soin de

produire ce gaz dans les conditions voulues pour qu'il ne soit point décomposé. On ajoute alors le reste de la solution de potasse.

Cette dissolution est mélangée avec une solution concentrée de sulfovinate de potasse et on distille rapidement. L'eau entraîne le sélénium éthyle.

On cesse la distillation quand il ne passe plus de gouttelettes huileuses avec l'eau.

Propriétés. — Le sélénium éthyle est un liquide jaune très pâle, d'une odeur forte mais supportable. Il est insoluble dans l'eau, plus lourd que ce liquide.

Il peut être enflammé et brûle alors en donnant des vapeurs rouges de sélénium.

Il bout à 107°-108°.

Il est oxydé par l'acide azotique, avec dégagement de vapeurs nitreuses. Il se forme de l'azotate qui, traité par l'acide chlorhydrique, donne du chlorure de sélénium éthyle $(C^4H^5)^2Te^2Cl^2$.

Il se combine à l'éther iodhydrique pour donner de l'iodure de sélénium triéthyle $(C^4H^5)^3Te^2I$.

Examinons maintenant les principaux dérivés du sélénium éthyle.

Chlorure de sélénium éthyle $(C^4H^5)^2Se^2Cl^2$. Il se forme par action de l'acide chlorhydrique sur une solution d'azotate de sélénium éthyle. L'addition d'acide chlorhydrique dans la solution d'azotate rend la liqueur laiteuse, et le chlorure se sépare au bout de peu de temps en gouttes huileuses.

C'est une huile plus lourde que l'eau, jaune pâle, qui, pure, semble être inodore. Elle est à peine soluble dans l'eau et plus soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de sélénium éthyle en présence d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et azotique se transforme au bout d'un certain temps en un composé cristallisé dont la formule n'est point établie, et dans lequel les quantités de carbone et de chlore sont entre elles comme 4 est à 2. Ce composé donne avec l'ammoniaque un produit cristallisé, qui par action de la potasse dégage l'ammoniaque et dont on ne réussit point à séparer le chlorure de sélénium éthyle par l'acide chlorhydrique.

Par action du zinc éthyle sur le chlorure de sélénium éthyle ou même sur le chlorure de sélénium Se^2Cl^4 on obtient un sel double, en cristaux déliés, de la formule $2(C^4H^5)^3Se^2Cl.Zn^2Cl^2$.

Par combinaison du chlorure de platine avec le chlorure qui existe dans ce sel double, Schimper a obtenu un chloroplatinate de la formule $[(C^4H^5)^3Se^2Cl]^2PtCl^4$ en cristaux monocliniques.

Oxychlorure de sélénium éthyle $(C^4H^5)^4Se^4Cl^2O^2$ en atomes $(C^2H^5)^2SeCl — O — ClSe(C^2H^5)^2$.

On l'obtient en ajoutant de l'ammoniaque au chlorure de sélénium éthyle.

Comme il se forme en même temps du chlorhydrate d'ammoniaque, on sépare ce dernier sel de l'oxychlorure de sélénium éthyle en évaporant à siccité et en reprenant par l'alcool qui dissout l'oxychlorure seul.

L'acide chlorhydrique le transforme en chlorure; l'acide sulfureux donne du sélénium éthyle et du chlorure en se transformant en acide sulfurique.

Bromure de sélénium éthyle $(C^4H^5)^2Se^2Br^2$. Il est formé par action de l'acide bromhydrique sur une solution d'azotate.

C'est un poduit huileux, jaune clair.

On le transformerait en oxybromure par action de l'ammoniaque.

Iodure de sélénium éthyle $(C^4H^5)^2Se^2I^2$. On l'obtient en faisant agir l'acide iodhydrique sur l'azotate.

Ce sel est liquide, de teinte très foncée, comme le brome; il est inodore et plus dense que l'eau.

L'ammoniaque le transforme en oxyiodure.

Azotate de sélénium éthyle $(C^4H^5)^2Se^2O^22AzO^5$.

L'acide azotique étendu d'une petite quantité d'eau attaque le sélénium éthyle en dégageant des vapeurs rutilantes.

On a ainsi une solution d'azotate de sélénium éthyle, mais lorsqu'on tente de l'évaporer pour faire cristalliser le sel dissous, on le décompose.

Disélénium éthyle $(C^4H^5)^2Se^4$. Ce corps, dont l'existence se conçoit facilement, est obtenu en traitant le sulfovinate de potasse par le biséléniure de potassium.

C'est un liquide rouge jaunâtre, à odeur des plus désagréables, et bouillant à 186°.

La solution dans l'acide azotique étendu étant additionnée d'acide chlorhydrique, donne des cristaux monocliniques $(C^4H^5)^2Se^4O^4(O^2H)^2Cl^2$. Ces cristaux sont facilement solubles dans l'eau et sont transformés par l'acide sulfureux en disélénium éthyle.

Rathke a donné au composé $(C^4H^5)^2Se^4O^4(O^2H)^2Cl^2$, lequel est en réalité $[(C^4H^5)Se^2O^2,O^2HCl]^2$, la formule $(C^4H^5)Se^2O^4H,HCl$, qui ne paraît point pouvoir être admise.

III

Radicaux dérivés du tellure.

Les radicaux du tellure ont été étudiés par MM. Cahours, Wœhler, Dean, Heeren et Becker.

DÉRIVÉS MÉTHYLÉS.

TELLURE MÉTHYLE

Formulés { Équiv. . . . . . . $(C^2H^3)^2Te^2$
Atom. . . . . . . $(CH^3)^2Te$.

C'est l'éther neutre de l'acide tellurhydrique.

En effet, il dérive de l'hydrogène telluré et de l'alcool méthylique avec élimination d'eau :

$$H^2Te^2 + 2C^2H^4O^2 = (C^2H^3)^2Te^2 + 2H^2O^2.$$

Cette formule aussi bien que son mode de formation en font un éther d'hydrure métallique.

Il se forme par la distillation d'un mélange de tellurure alcalin et de méthylsulfate de baryte, et se conduit comme un radical organo-métallique, car il s'unit à l'oxygène, au chlore, au brome, à l'iode et forme de véritables sels.

Propriétés. — C'est un liquide tantôt incolore, tantôt d'un rouge jaune mobile, à odeur alliacée désagréable et plus dense que l'eau.

Peu soluble dans l'eau, il est très soluble dans l'alcool, bout à 82° en donnant des vapeurs jaunes.

Il brûle en donnant une flamme bleuâtre.

Il s'unit à l'oxygène, mais non avec la même facilité que les autres radicaux organo-métalliques.

La réaction la plus importante est celle qu'exerce sur lui l'acide nitreux : Il se dissout dans l'acide nitreux avec dégagement de bioxyde d'azote en même temps qu'il se forme de l'azotate de tellurméthyle. L'acide azotique le transforme de même en azotate.

C'est en partant de l'azotate de tellure méthyle qu'on prépare l'oxyde, le chlorure, etc., de tellure méthyle.

Oxyde de tellure méthyle $(C^2H^3)^2Te^2O^2$.

Formation. — Il se forme en décomposant le chlorure de tellure méthyle par l'oxyde d'argent :

$$(C^2H^3)^2Te^2Cl^2 + 2AgO,HO = 2AgCl + (C^2H^3)^2Te^2O^2 + H^2O^2.$$

Propriétés. — Masse blanche formée de cristaux, inodore, à saveur désagréable.

C'est un alcali déplaçant l'ammoniaque de ses sels et décomposant les sels de cuivre.

Il est comme la potasse ou la soude avide d'humidité, et se combine à l'acide carbonique de l'air.

Les réducteurs, l'acide sulfureux par exemple, le réduisent à l'état de tellure méthyle; combiné aux acides, il donne des sels, les uns parfaitement et facilement cristallisables, les autres déliquescents.

COMBINAISONS DU TELLURE MÉTHYLE AVEC LES HALOGÈNES.

Chlorure de tellure méthyle $(C^2H^3)^2Te^2Cl^2$.

Formation. — Il se forme par addition d'acide chlorhydrique à une solution d'azotate de tellure méthyle.

Propriétés. — Le chlorure ainsi formé est un précipité volumineux qu'on

redissout dans l'eau chaude, d'où il se sépare par refroidissement en cristaux prismatiques fusibles à 97°,5, non volatils, sans décomposition.

L'ammoniaque le dissout et on obtient par évaporation de la solution du chlorhydrate d'ammoniaque et des cristaux d'oxychlorure de tellure méthyle. L'acide chlorhydrique agit sur la solution de ce corps pour redonner un précipité de chlorure.

La formule de l'oxychlorure est

$$(C^2H^5)^2Te^2O^2(C^2H^5)^2Te^2Cl^2 = (C^2H^5)^4Te^4O^2Cl^2.$$

Bromure de tellureméthyle $(C^2H^5)^2Te^2Br^2$.

Formation. — Se prépare comme le chlorure, c'est-à-dire en ajoutant de l'acide bromhydrique à la solution d'azotate.

Propriétés. — Ses propriétés le rapprochent du chlorure. Dans les conditions de la préparation, c'est un précipité blanc volumineux.

Il cristallise en prismes hexagonaux, comme le chlorure, les prismes sont fusibles à 89°.

L'ammoniaque le transforme en oxybromure

$$(C^2H^5)^2Te^2O^2(C^2H^5)^2Te^2Br^2 = (C^2H^5)^4Te^4O^2Br^2,$$

cristallisable par évaporation de la solution ammoniacale.

Iodure de tellure méthyle $(C^2H^5)^2Te^2I^2$.

Préparation. — On prépare cet iodure : 1° en ajoutant de l'acide iodhydrique à une solution d'azotate;

2° En y ajoutant un iodure alcalin, l'iodure de potassium par exemple.

Propriétés. — Ce corps, comme les précédents, est insoluble ou plutôt très peu soluble dans l'eau froide.

Si l'on opère la réaction qui produit cet iodure en mélangeant les liqueurs froides, le précipité qui se forme est d'un beau jaune, mais au bout d'un certain temps il devient rouge cinabre. A chaud ces derniers cristaux se forment immédiatement.

L'iodure de tellure-méthyle se présente donc sous deux modifications.

Il est soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Les cristaux qu'on obtient par refroidissement d'une solution chaude sont du système clinorhombique, ils ont été déterminés par Keferstein (*Poggend. Ann.*, t. XCIX, p. 275).

Ce sel est infusible ; il se décompose à 150°, en laissant de l'iodure de tellure.

COMBINAISONS DU TELLURE MÉTHYLE AVEC LES ACIDES OXYGÉNÉS.

Azotate de tellure méthyle $(C^2H^3)^2Te^2O^22AzO^5$.

Il s'obtient par action de l'acide azoteux ou de l'acide azotique sur le tellure méthyle.

Il cristallise en longs prismes incolores.

Heeren donne une formule $(C^2H^3)^2Te^2O^2H^2O^2.(C^2H^3)^2Te^2O^22AzO^5$, qui en ferait un azotate basique, mais qu'on écrit aussi $(C^2H^3)^2T^2O^2,AzHO^6$.

Sulfate de tellure méthyle $(C^2H^3)^2Te^2O^2,S^2O^6$. Les mêmes remarques sont à faire pour le sulfate que pour l'azotate.

Le sulfate cristallise en cubes solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Il existe aussi un sulfate basique $(C^2H^3)^2Te^2O^2H^2O^2.(C^2H^3)^2Te^2O^2,S^2O^6$, obtenu lorsqu'on traite l'oxychlorure par le sulfate d'argent. Heeren représente ce sel par la formule $2(C^2H^3)^2T^2,H^2S^2O^8$.

Phosphate. — Ce sel est jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans une solution phosphorique qui par évaporation l'abandonne cristallisé.

Ce composé se colore en gris sous l'influence de la lumière.

Carbonate. — On a donné à ce sel la formule $(C^2H^3)^2Te^2O^2,H^2O^2(C^2H^3)^2Te^2O^2,C^2O^4$, ou encore $2(C^2H^3)^2Te^2,H^2C^2O^6$.

Il est difficilement cristallisable.

Acétate. — L'acétate basique aurait une formule semblable à celle du carbonate.

Il cristallise en cubes qui se délitent à l'air.

Sel soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Le *formiate* est déliquescent; les *oxalates* et *tartrate* sont très solubles.

TRIMÉTHYLE-TELLURINE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^3Te^2$
{ Atom . . . . $(CH^3)^3Te$.

La triméthyle-tellurine étant un radical contenant un nombre impair de groupements méthyliques, le tellure étant un corps simple de valence paire, ne peut exister à l'état libre.

Vraisemblablement, si l'on isolait la triméthyle-tellurine, le composé obtenu serait de l'hexaméthyle-ditellurine ou simplement hexaméthyle-tellurine :

$$(C^2H^3)^6Te^4 = (C^2H^3)^3Te^2 - Te^2(C^2H^3)^3.$$

Mais la triméthyle-tellurine est obtenue à l'état d'iodure, l'iodure rentrant dans la formule générale Te^2X^4.

Ce corps a été préparé par M. Cahours en faisant réagir l'éther métyliodhydrique sur le tellure-méthyle :

$$(C^2H^3)^2Te^2 + C^2H^3I = (C^2H^3)^3TeI.$$

Le produit de la réaction est une masse cristalline, peu soluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool.

L'oxyde d'argent le décompose en donnant une base douée de propriétés alcalines énergiques et qui, combinée à l'acide chlorhydrique, donne avec le chlorure platinique un chloroplatinate jaune orange, isomorphe avec le chloroplatinate de triméthyle-sulfine.

DÉRIVÉS ÉTHYLÉS.

TELLURE ÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^2Te^2$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^2Te.$

Syn. : Monotellurure d'éthyle. Éther tellurhydrique.

Préparation. — On distille du tellurure de potassium avec de l'éthylsulfate de potasse.

Le tellurure est formé en calcinant du tellure et du flux noir. Le produit résultant de cette action étant pyrophorique, on adapte à la cornue de porcelaine dans laquelle on opère un tube de verre recourbé qu'on fait plonger dans du gaz carbonique. Au moment du refroidissement le gaz carbonique pénètre dans la cornue.

Après refroidissement complet, on y verse une solution non aérée d'éthylsulfate de potasse et on laisse digérer quelque temps à 40° ou 50°.

Puis on introduit le mélange dans un ballon plein de gaz carbonique et on distille dans ce même gaz. On opère lentement, en ayant soin de ne pas pousser jusqu'au bout la distillation, ou en recevant les derniers produits dans un récipient différent, car ils contiennent du bitellurure d'éthyle $(C^4H^5)^2Te^4$.

Propriétés. — C'est un liquide rouge jaunâtre, doué d'une odeur forte et désagréable, il bout à 98° (Heeren). Il est à peine soluble dans l'eau, semble être très vénéneux et est oxydable à l'air.

Au contact de l'air il se recouvre d'une pellicule jaunâtre qui peu à peu blanchit; à la longue il se transforme en un produit solide blanc. La lumière facilite l'oxydation, mais sans cependant amener d'inflammation, ce qui se produirait dans l'oxygène pur. L'acide azotique le dissout en l'oxydant, dégageant des vapeurs nitreuses et formant un azotate.

De même qu'il se combine à l'oxygène pour donner $(C^4H^5)^2Te^2O^2$, il est capable de donner avec le soufre, le brome et le chlore des composés de même formule :

$$(C^4H^5)^2Te^2S^2 — (C^4H^5)^2Te^2Br^2 — (C^4H^5)^2Te^2Cl^2.$$

DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS ET IODÉS.

Chlorure de telluréthyle $(C^4H^5)^2Te^2Cl^2$. On l'obtient comme le chlorure de tellure méthyle, c'est-à-dire en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur une solution d'azotate de telluréthyle.

La solution de l'azotate n'étant pas trop acide, le liquide devient laiteux par action de l'acide chlorhydrique, puis le chlorure se rassemble en gouttelettes huileuses et lourdes qu'on purifie par lavage avec un peu d'eau.

Il se forme encore par action de l'acide chlorhydrique sur l'oxychlorure ou sur une dissolution de sulfate (Wœhler).

C'est un liquide à odeur désagréable, volatil sans décomposition à haute température. Il est un peu soluble dans l'eau, et dans l'acide chlorhydrique qui l'abandonne par évaporation à chaud.

L'oxyde d'argent le décompose et le transforme en oxyde de telluréthyle, l'ammoniaque aqueuse forme en sa présence du sel ammoniac et un oxychlorure dont nous allons parler.

Oxychlorure de telluréthyle $(C^4H^5)^4Te^4Cl^2O^2$.

En atomes $(C^2H^5)^4Te^2Cl^2O = (C^2H^5)^2ClTe - O - TeCl(C^2H^5)^2$.

Il se forme par action de la potasse caustique ou de l'ammoniaque sur le chlorure de telluréthyle :

$$2[(C^4H^5)^2Te^2Cl^2] + 2AzH^4O = 2AzH^4Cl + (C^4H^5)^4Te^4Cl^2O^2.$$

Un excès de potasse décompose cet oxychlorure, tandis qu'un excès d'ammoniaque est sans action. On doit donc le préparer avec l'ammoniaque et le faire cristalliser par évaporation de la liqueur qui contient en même temps le sel ammoniac. L'oxychlorure cristallise le premier.

Ce sel cristallise en prismes incolores et inodores, sensiblement solubles dans l'eau, mais bien plus solubles dans l'eau ammoniacale; peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout mieux dans l'alcool bouillant et s'en sépare cristallisé en prismes quand l'alcool refroidit.

Chauffé, il fond, puis se décompose vivement en donnant un gaz inflammable et d'une odeur désagréable, qui contient du tellure ; en même temps du tellure est mis en liberté et il y a formation de telluréthyle.

L'acide chlorhydrique le transforme en chlorure, l'acide sulfurique en sépare du chlorure de telluréthyle et du sulfate de telluréthyle formé reste en dissolution ; le sulfate d'argent le transforme en sulfate de telluréthyle.

Bromure de telluréthyle $(C^4H^5)^2Te^2Br^2$. — *Formation.* On traite l'azotate de telluréthyle par l'acide bromhydrique, ou l'oxybromure par le même acide.

Propriétés. — Ce sel est un liquide huileux, inodore, jaune et très dense.

Oxybromure de telluréthyle $(C^4H^5)^4Te^4Br^2O^2$. Se forme par addition d'ammo-

niaque au bromure. Ce composé cristallise en prismes isomorphes avec les cristaux de l'oxychlorure.

Iodure de telluréthyle $(C^4H^5)^2Te^2I^2$. — *Formation*. On fait réagir l'acide iodhydrique sur un sel soluble de telluréthyle, ou même sur le chlorure.

Propriétés. — Sel en prismes orangés lorsqu'il est obtenu par refroidissement de sa solution alcoolique bouillante; se présentant avec l'aspect d'un précipité jaune orangé lorsqu'il a été formé au sein de l'eau. Il est peu soluble dans l'eau, sous laquelle il fond à 50°. C'est alors un liquide rougeâtre qui, par refroidissement de l'eau, se prend en masses cristallines jaune rougeâtre.

La chaleur le décompose en laissant du tellure et en donnant une huile jaune rougeâtre.

Oxyiodure de telluréthyle $(C^4H^5)^4T^4I^2O^2$. Sel formé par action de l'ammoniaque sur l'iodure. Par évaporation spontanée de la solution ammoniacale il cristallise en prismes jaune pâle semblables à ceux de l'oxybromure et de l'oxychlorure.

L'acide sulfurique agissant sur ce sel régénère de l'iodure, et forme du sulfate. L'acide chlorhydrique donne un mélange d'iodure et de chlorure. Le gaz sulfureux agit sur lui comme il agit sur l'oxychlorure, c'est-à-dire qu'une solution d'oxyiodure de telluréthyle donne sous l'influence de ce gaz un mélange d'iodure de telluréthyle et du telluréthyle.

Le sulfate d'argent le transforme en sulfate de telluréthyle.

Fluorure. L'acide fluorhydrique donne avec l'oxyde de telluréthyle un composé soluble dans l'eau et cristallisable par évaporation du dissolvant.

On n'a point obtenu le *cyanure*.

OXYDE ET COMBINAISONS AVEC LES ACIDES OXYGÉNÉS.

Oxyde de telluréthyle. Ce composé doit présenter la formule $(C^4H^5)^2Te^2O^2$, en atomes $(C^2H^5)^2Te = O$. Il n'a point été isolé à l'état de pureté absolue. Il se forme :

1° Théoriquement en oxydant à l'air une solution alcoolique de telluréthyle. Ce procédé ne peut être considéré comme un procédé de préparation, il faut trop de temps.

2° Par action de l'oxyde d'argent humide sur le chlorure de telluréthyle :

$$(C^4H^5)^2Te^2Cl^2 + Ag^2O^2H^2O^2 = Ag^2Cl^2 + (C^4H^5)^2Te^2O^2 + H^2O^2.$$

Réaction qui se produit avec une notable production de chaleur.

3° Par action de l'oxyde d'argent sur la solution d'oxychlorure; mais il est impossible de séparer l'oxyde, il se détruit pendant l'évaporation de la solution.

4° Par décomposition du sulfate. On traite ce sel par l'eau de baryte en excès et l'on sépare l'excès de baryte par le gaz carbonique.

Propriétés. — Comme il n'est pas possible d'obtenir l'oxyde de telluréthyle pur, on ne saurait donner les propriétés de ce corps ; cependant on peut le considérer comme cristallisable, les résidus de préparation laissant un liquide sirupeux avec traces de cristallisation. On peut affirmer que c'est un corps très instable, soluble dans l'eau, à réaction nettement alcaline, facilement transformable en telluréthyle par l'acide sulfureux, et susceptible de donner des sels. Nous dirons quelques mots de l'azotate, du sulfate et de l'oxalate.

L'oxyde de telluréthyle est décomposable par la chaleur, brûle avec une flamme bleue, est transformé en chlorure par l'acide chlorhydrique, donne avec le chlorhydrate d'ammoniaque un chlorure double de telluréthyle et d'ammonium, est précipité en jaune par le chlorure de platine et en blanc par le sublimé.

Azotate. On donne à ce sel la formule $(C^4H^5)^2Te^2(AzO^6)^2$ et $(C^4H^5)^2Te^2O^2,HAzO^6$. Ces différentes formules tiennent, comme nous avons déjà eu occasion de le remarquer, à propos du tellurméthyle, à la formation de sous-sels.

L'azotate de telluréthyle s'obtient par évaporation de la solution du telluréthyle dans l'acide azotique en masses cristallines blanches.

Il est soluble dans l'eau, déflagre par la chaleur ; est décomposé par les alcalis, l'oxyde formé restant en solution. L'acide sulfureux réduit ce sel et donne du telluréthyle. Avec l'hydrogène sulfuré, on obtient le sulfure de telluréthyle $(C^4H^5)^2Te^2S^2$.

Sulfate. $[(C^4H^5)^2Te^2]^2S^2H^2O^8$. Ce sel se forme par action du sulfate d'argent sur la dissolution de l'oxychlorure. Il cristallise en prismes courts, réunis en groupes et solubles dans l'eau.

Mallet prépare le sulfate de telluréthyle en chauffant un mélange de telluréthyle, d'acide sulfurique étendu et de peroxyde de plomb.

Oxalate. Il se prépare par digestion d'un excès d'oxalate d'argent dans une solution d'oxychlorure de telluréthyle.

Il cristallise en prismes incolores, peu solubles dans l'eau et à réaction acide.

Il est décomposable par la chaleur.

Après ces sels on peut placer le sulfure de telluréthyle, comparable à l'oxyde.

DÉRIVÉS SULFURÉ ET TELLURÉ DU TELLURE ÉTHYLE.

Sulfure de telluréthyle $(C^4H^5)^2Te^2S^2$. Il s'obtient en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique dans une solution de l'oxyde :

$$(C^4H^5)^2Te^2O^2 + H^2S^2 = (C^4H^5)^2Te^2S^2 + H^2O^2.$$

Il se précipite alors avec une couleur rouge ; le précipité chauffé fond en donnant un liquide noir.

Bitellurure d'éthyle $(C^4H^5)^2Te^2,Te^2 = (C^4H^5)^2Te^4$. De même que O^2,S^2 peuvent se combiner au telluréthyle, le tellure lui-même peut être combiné à ce radical.

Ce rapprochement suffit pour rendre compte de la possibilité de l'existence du bi-tellurure d'éthyle.

Ce composé a été obtenu par Mallet, en saturant d'hydrogène sulfuré une solution d'éthylsulfate de potasse en présence de tellurure de potassium et en distillant. Il obtint d'abord du telluréthyle, puis à plus haute température un composé plus dense, d'un rouge très foncé et à odeur désagréable.

Il se forme en petite quantité dans la préparation du telluréthyle et s'obtient à la fin de la distillation.

D'autres composés du telluréthyle sont possibles, il suffit que ces composés répondent à la formule Te^2X^4, ou plus généralement $R^2Te^2X_1X_2$. Ainsi l'on a obtenu l'iodure de tellurtriéthyle.

Iodure de tellurtriéthyle $(C^4H^5)^3Te^2I$. On obtient ce composé en faisant réagir l'éther éthyliodhydrique sur le telluréthyle à 50° :

$$(C^4H^5)^2Te^2 + C^4H^5I = (C^4H^5)^3Te^2I.$$

Ce sel est en grosses tables ou prismes jaunes, monocliniques, fusibles à 90-92°.
Par action de l'oxyde d'argent, ce sel abandonne une base peu stable.

DÉRIVÉS AMYLÉS.

Parmi ces dérivés on a obtenu le telluriso-amyle.

TELLUR-ISOAMYLE.

Formules { Équiv. . . . $(C^{10}H^{11})^2Te^2$
Atom. . . . $(C^5H^{11})^2Te^2 = \left[\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right\rangle CH - CH^2 - CH^2 \Big]^2 T^2.$

On prépare ce corps en distillant de l'amylsulfate de chaux avec du tellurure de potassium.

C'est un liquide rouge jaunâtre, doué d'une odeur désagréable, bouillant à 198° et dont les dérivés ont été étudiés par Wœhler et Dean (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, XCVII, p. 1).

Les propriétés de ce corps le rapprochent du telluréthyle :

Il absorbe l'oxygène de l'air et donne ainsi de l'oxyde de telluramyle. L'acide azotique l'oxyde comme le telluréthyle et donne du nitrate de telluramyle. Les hydracides donnent du chlorure, du bromure et de l'iodure, dont les formules sont comparables à celles des mêmes composés dérivés de l'alcool éthylique.

IV

Radicaux dérivés du plomb.

Le plomb est susceptible de donner avec les radicaux alcooliques plusieurs composés.

Le composé saturé a pour formule R^4Pb^2, et est transformable en R^3Pb^2, ou plutôt $[R^3Pb^2]^2$. Le composé trialcoolique pouvant exister à l'état de liberté, mais présentant alors la formule $R^3Pb^2 — Pb^2R^3$, on passe facilement du composé saturé au composé trialcoolique. Dans le cas des dérivés méthyliques, le plombo-méthyle est transformé en plombotriméthyle par action de l'iode ou de l'acide chlorhydrique.

On obtient alors l'iodure ou le chlorure de plombo-triéthyle.

DÉRIVÉS MÉTHYLÉS.

PLOMBO-TRIMÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $[(C^2H^3)^3Pb^2]^2$
Atom. . . . . . . $[(CH^3)^3Pb]^2 = (CH^3)^3Pb\text{-}Pb(CH^3)^3$.

Syn. : Plombo-sesquiméthyle.

On ne connaît pas le plombotriméthyle, mais on a décrit les chlorure, bromure et iodure de plombotriméthyle.

DÉRIVÉS IODÉ, BROMÉ ET CHLORÉ.

Iodure de plombo-triméthyle $(C^2H^3)^3Pb^2,I$.

Formation. — Résulte de l'action de l'iode sur le plombo-tétraméthyle :

$$(C^2H^3)^4Pb^2 + I^2 = (C^2H^3)^3Pb^2I + C^2H^3I.$$

Préparation. — La réaction est violente. Chaque fragment d'iode tombant dans le plombo-tétraméthyle produit un bruit semblable à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau. L'iode ne doit donc être ajouté que progressivement, jusqu'à ce que le liquide cesse de se décolorer. La réaction se passe comme l'indique la formule posée ici, mais il y a en même temps formation d'iodure de plomb. La masse obtenue est reprise par l'alcool, qui ne dissout point l'iodure de plomb et abandonne

par évaporation l'iodure de plombo-triméthyle en longues aiguilles sublimables et peu solubles dans l'eau.

Propriétés. — Ces aiguilles sont douées d'une odeur piquante, qui s'exalte par la chaleur; elles sont solubles dans l'alcool.

Cet iodure distillé avec la potasse fournit une huile dont l'odeur rappelle celle de la moutarde. Cette huile se concrète par refroidissement en cristaux prismatiques qui sont de l'hydrate d'oxyde de plombo-triméthyle.

Bromure de plombo-triméthyle $(C^2H^3)^3Pb^2Br$. Le bromure de plombo-triméthyle s'obtient facilement par action de l'acide bromhydrique sur le plombo-tétraméthyle :

$$(C^2H^3)^4Pb^2 + HBr = (C^2H^3)^3Pb^2Br + C^2H^4.$$

Il se sépare de la solution par un refroidissement gradué en belles aiguilles satinées ressemblant au chlorure de plomb. L'eau bouillante le dissout, mais en moindre proportion que le chlorure de plombo-triméthyle, auquel il est tout à fait comparable, non seulement comme mode de formation, mais comme propriétés physiques et chimiques.

Chlorure de plombo-triméthyle $(C^2H^3)^3Pb^2Cl$. — Il résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le plombotétraméthyle :

$$(C^2H^3)^4Pb^2 + HCl = (C^2H^3)^3Pb^2Cl + C^2H^4.$$

On porte à l'ébullition pour déterminer la réaction, mais il faut éviter de trop maintenir l'ébullition, afin qu'il ne se forme point de chlorure de plomb. Par le refroidissement le chlorure de plombo-triméthyle se sépare en longues aiguilles prismatiques. Il est assez soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool bouillant et sublimable en aiguilles brillantes.

Hydrate de plombo-triméthyle $(C^2H^3)^3Pb^2O,HO$, en atomes $(CH^3)^3Pb'(OH)$.

Cet oxyde se forme par action de la potasse sur l'iodure, le bromure et le chlorure de plombo-triméthyle : on distille l'iodure, par exemple, avec des fragments de potasse caustique :

$$(C^2H^3)^3PbI + KHO^2 = (C^2H^3)^3POHO + KI.$$

Il distille un liquide, dont l'odeur est celle de l'essence de moutarde; par refroidissement ce liquide se concrète en aiguilles prismatiques. Il est doué de propriétés alcalines prononcées.

PLOMBO-TÉTRAMÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^4Pb^2$.
Atom . . . . $(CH^3)^4Pb$.

Syn. : Tétraméthylure de plomb, plombo-diméthyle, méthide plombique.

Formation. — Le plombo-tétraméthyle se forme : 1° en faisant agir un alliage de 100 parties de plomb et 20 parties de sodium sur l'éther méthyliodhydrique.

Le produit de la réaction est traité par l'éther, l'éther séparé est distillé dans l'acide carbonique ou dans l'hydrogène.

2° En traitant le zinc méthyle par le chlorure de plomb :

$$2(C^2H^3Zn)^2 + 2Pb^2Cl^2 = (C^2H^3)^4Pb^2 + 2ZnCl + Pb^2.$$

Cette seconde méthode, plus simple que la première, est aussi de beaucoup préférable, car elle donne un produit plus pur et plus abondant.

Propriétés. — Le plombo-tétraméthyle est un liquide incolore, mobile, à odeur camphrée et rappelant le moisi lorsqu'il est impur, mais présentant à l'état de pureté, suivant Boutlerow, une faible odeur de framboise.

Bout à 110° (Boutlerow).

La densité de vapeur prise à 115°-130° est 9,52 à 9,66 par rapport à l'air, soit 137-139, ce qui concorde bien avec la formule $(C^2H^3)^4Pb^2$, qui exige 9,25 ou 133,5.

La densité est 2,034 à 0°.

La dilatation de 0° à 100° = 0,4137.

Il peut, suivant Boutlerow, être distillé même dans l'air.

Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool ou dans l'éther.

Le plombo-tétraméthyle, étant un produit saturé, ne s'unit ni au chlore, ni à l'iode, ni à l'oxygène. Mais il peut perdre facilement C^2H^3 à l'état de formène ou d'éther et le plombo-triméthyle qui reste se combine à l'élément qui a déterminé la réaction. C'est ainsi que les acides chlorhydrique et bromhydrique donnent du chlorure ou du bromure de plombo-triméthyle et du formène :

$$(C^2H^3)^4Pb^2 + HCl = (C^2H^3)^3Pb^2Cl + C^2H^4.$$

L'acide sulfurique agit de même, il en résulte du sulfate de plombo-triméthyle :

$$2[(C^2H^3)^4Pb^2] + S^2H^2O^8 = [(C^2H^3)^3Pb^2O]^2S^2O^6 + 2C^2H^4.$$

Sulfate d'oxyde de plombo-triméthyle.

La réaction qui mène à un dérivé du plombotriméthyle, le plombotétraméthyle perdant C^2H^3, est du reste une réaction générale pour les radicaux dérivant de métaux susceptibles de se combiner à 4 radicaux alcooliques. Par d'autres réactions encore le plombo-tétraméthyle est analogue au plombo-tétréthyle.

DÉRIVÉS ÉTHYLÉS.

Le plomb forme avec l'éthyle deux combinaisons, le plombo-triéthyle et le plombo-tétréthyle.

Le plombo-triéthyle $[(C^4H^5)^3Pb^2]^2$ est une combinaison non saturée, tandis que le plombo-tétréthyle $(C^4H^5)^4Pb^2$ est une combinaison saturée comme le plombo-tétraméthyle. Ces deux composés doivent être pris en considération pour établir la tétratomicité du plomb. Le composé tétréthylé se conduit en présence des réactifs comme le composé tétraméthylé; c'est ainsi qu'avec l'iode et l'acide chlorhydrique il est décomposé conformément aux réactions suivantes :

$$(C^4H^5)^4Pb^2 + I^2 = C^4H^5I + (C^4H^5)^3Pb^2I$$
$$(C^4H^5)^4Pb^2 + HCl = C^4H^6 + (C^4H^5)^3Pb^2Cl.$$

PLOMBO-TRIÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . $[(C^4H^5)^3Pb^2]^2$
Atom. . . . $[(C^2H^5)^3Pb]^2 = (C^2H^5)^3Pb' - Pb(C^2H^5)^3$.

Syn. : Sesquiplombéthyle. — Méthplombéthyle.

Formation. — 1° Comme il a été dit, à l'état d'iodure en traitant par l'iode le plombo-tétréthyle. 2° En liberté, par action de l'éther éthyliodhydrique sur un alliage de plomb (2 équiv.) et de sodium (3 équiv.).

Préparation. — L'alliage de plomb et de sodium est pulvérisé dans un mortier chaud avec du sable, puis introduit dans de petits ballons munis de réfrigérants ascendants.

On ajoute l'éther éthyliodhydrique et la réaction se produit avec un fort dégagement de chaleur. Lorsque la réaction est terminée, le liquide étant débarrassé de l'excès d'iodure d'éthyle, on dissout le plombotriéthyle par l'éther.

La séparation du plombo-triéthyle s'effectue facilement en ajoutant à sa solution éthérée de l'eau et en distillant; le plombotriéthyle étant insoluble dans l'eau, précipite à mesure que l'éther distille sous forme d'une huile jaune.

Propriétés. — Le plombo-triéthyle est une huile mobile, jaunâtre, non volatile sans décomposition; le poids spécifique est 1,471 (à 10°).

Cette huile est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool et soluble dans l'éther, décomposable par la lumière ou par une ébullition prolongée avec de l'eau en donnant lieu à une séparation de plomb.

La solution éthérée s'oxyde à l'air en fixant de l'acide carbonique; au contact de l'acide azotique concentré le plombo-triéthyle s'enflamme.

Il se combine directement avec l'iode en donnant un iodure cristallisé très instable $(C^4H^5)^3Pb^2I$.

Il se combine de même au brome et au chlore, la combinaison chlorée $(C^4H^5)^3Pb^2Cl$ est cristallisée en longues aiguilles soyeuses.

Le plombo-triéthyle précipite de l'argent d'une solution d'azotate de ce métal.

DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉ, IODÉ ET CYANÉ.

Chlorure de plombo-triéthyle $(C^4H^5)^3Pb^2Cl$.

Se forme, comme il a été dit plus haut : 1° par action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le plombo-tétréthyle $(C^4H^5)^4Pb^2 + HCl = C^4H^6 + (C^4H^5)^3Pb^2Cl$, 2° par action du même acide sur l'oxyde de plombo-triéthyle, 3° par combinaison directe du chlore et du plombo-triéthyle.

Il est constitué par un mélange de cristaux aiguillés solubles dans l'éther et facilement fusibles sous l'influence de la chaleur.

Il est inflammable.

Il a été combiné au sublimé. Un mélange des solutions alcooliques des deux sels donne des écailles nacrées blanches dont la formule est $(C^4H^5)^3Pb^2Cl,Hg^2Cl^2$.

Le chlorure de platine donne de même un sel double $[(C^4H^5)^3Pb^2Cl]^2PtCl^4$, *le chloroplatinate de plombo-triéthyle* en cristaux à aspect rouge cuivreux, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'éther et l'alcool.

Bromure de plombo-triéthyle $(C^4H^5)^3Pb^2Br$. Ce composé est en longues aiguilles cristallines.

Les conditions de formation sont les mêmes que celle du chlorure.

Iodure de plombo-triéthyle $(C^4H^5)^3Pb^2I$. On sait déjà comment il se forme, c'est un corps très instable qui ne peut être conservé qu'en solution éthérée. Par évaporation de la solution il se décompose avec formation d'iodure de plomb, l'oxyde d'argent en sépare de l'oxyde de plombo-triéthyle.

Cyanure de plombo-triéthyle $(C^4H^5)^3Pb^2,C^2Az$.

On chauffe longtemps au bain-marie du cyanure de potassium avec une solution dans l'éther de chlorure de plombo-triéthyle :

$$KC^2Az + (C^4H^5)^3Pb^2Cl = KCl + (C^4H^5)^3Pb^2,C^2Az.$$

La liqueur rouge ainsi obtenue est précipitée par l'eau ; le précipité, soluble dans l'éther, est abandonné sous forme de cristaux prismatiques par évaporation de ce dissolvant.

OXYDE ET SELS DE CET OXYDE.

Hydrate de plombo-triéthyle $(C^4H^5)^3Pb^2O,HO$.

L'hydrate de plombo-triéthyle (ou oxyde hydraté de plombo-triéthyle) se forme :

1° En distillant le chlorure de plombo-triéthyle avec la potasse :

$$(C^4H^5)^3Pb^2Cl + KHO^2 = KCl + (C^4H^5)^3Pb^2O,HO.$$

2° Par action de l'iodure ou du chlorure de plombo-triéthyle sur l'oxyde d'argent humide :

$$(C^4H^5)^3Pb^2I + AgO,HO = AgI + (C^4H^5)^3Pb^2O,HO.$$

Propriétés. — C'est un liquide huileux, incolore, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool.

L'odeur est forte et provoque l'éternûment.

C'est une base énergique qui saponifie les graisses, déplace l'ammoniaque, précipite les solutions des sels métalliques et donne avec les acides des sels neutres cristallisables. Il agit sur certains oxydes métalliques comme agit la potasse ; c'est ainsi que non-seulement il dissout l'oxyde de zinc, quand on a soin de l'ajouter en excès, mais qu'il dissout l'alumine.

Il se combine avec les acides pour former des sels dont les principaux ont été étudiés surtout par MM. Klippel et Lœwig.

Azotate de plombo-triéthyle $(C^4H^5)^3Pb^2O,AzO^5$.

Ce sel s'obtient par double décomposition entre l'iodure de plombo-triéthyle et l'azotate d'argent $(C^4H^5)^3Pb^2I + AgO,AzO^5 = AgI + (C^4H^5)^3Pb^2O,AzO^5$. L'évaporation donne un liquide épais qui cristallise peu à peu. Les cristaux sont gras au toucher, d'odeur butyreuse, solubles dans l'alcool et l'éther, et décomposables avec une petite explosion.

Carbonate de plombo-triéthyle $[(C^4H^5)^3Pb^2O]^2C^2O^4$. Ce sel est obtenu : 1° par action de l'acide carbonique de l'air sur l'hydrate de plombo-triéthyle ; 2° par action du carbonate d'ammoniaque sur un sel de plombo-triéthyle.

Il faut éviter d'employer un excès de carbonate d'ammoniaque, car il se produirait un sel double d'ammoniaque et de plombo-triéthyle.

Préparé par le dernier procédé, ce carbonate de plombo-triéthyle est en petits cristaux durs et brillants, presque insolubles dans l'eau.

Sulfate de plombo-triéthyle $[(C^4H^5)^3Pb^2O]^2S^2O^6$. Ce sel est préparé par action de l'acide sulfurique étendu sur l'oxyde.

L'oxyde étant soluble dans l'alcool, on peut effectuer la réaction en liqueur alcoolique.

Le sulfate de plombo-triéthyle est un précipité blanc, cristallin, presque insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il est soluble dans un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique et par évaporation de cette solution acide on l'obtient en cristaux octaédriques assez volumineux.

Phosphate de plombo-triéthyle $(C^4H^5)^3Pb^2O.H^2O^2.PhO^5$.

Ce corps a été obtenu par Klippel en cristaux facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *formiate de plombo-triéthyle* $(C^4H^5)^3Pb^2O.C^2HO^3$ ou $C^2H((C^4H^5)^3Pb^2)O^4$, l'*acétate* $C^4H^3((C^4H^5)^3Pb^2)O^4$, le *butyrate* $C^8H^7((C^4H^5)^3Pb^2)O^4$, le *benzoate* $C^{14}H^5((C^4H^5)^3Pb^2)O^4$, ont été préparés par le même chimiste.

Il a obtenu aussi l'oxalate neutre et le tartrate acide.

Oxalate neutre $C^4[(C^4H^5)^3Pb^2]^2O^8 + H^2O^2$. Ce sel est en lamelles cristallines retenant une molécule d'eau.

Tartrate acide $C^8H^5((C^4H^5)^3Pb^2)O^{12}$. Ce tartrate est en écailles cristallines. Il est anhydre à 100°.

Sulfure de plombo-triéthyle $(C^4H^5)^3Pb^2S.HS$; en atomes $(C^2H^5)^3Pb.(SH)$. Il résulte de l'action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure d'ammonium sur l'oxyde ou sur les sels de plombo-triéthyle.

C'est un précipité blanc, presque insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Il se décompose en noircissant rapidement.

Sulfocyanate de plombo-triéthyle $(C^4H^5)^3Pb^2.C^2AzS^2$. Il se forme par réaction au bain-marie du chlorure de plombo-triéthyle, en solution alcoolique, sur le sulfocyanate d'argent.

Il cristallise comme le sulfocyanate de potasse, est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

PLOMBO-TÉTRÉTHYLE.

Form. { Éq. $(C^4H^5)^4Pb^2$
At. $(C^2H^5)^4Pb$.

Syn. : Tétréthylure de plomb, éthide plombique, anciennement plombo-diéthyle.

Formation. — 1° Par action d'un alliage de plomb et de sodium riche en sodium (18 à 20 pour 100) sur l'éther éthyliodhydrique, selon le procédé de Lœwig. Il est alors accompagné de plombo-triéthyle.

2° Par action du chlorure de plomb sur le zinc éthyle :

$$2(C^4H^5Zn)^2 + 2Pb^2Cl^2 = (C^4H^5)^4Pb^2 + Pb^2 + 4ZnCl.$$

Cette méthode plus simple est celle de MM. Frankland et Buckton.

Cette formule représente la réaction finale. Primitivement il se forme du chlorure de zinc éthyle ou plus exactement du chloréthylure de zinc :

$$Pb^2Cl^2 + 2[C^4H^5Zn] = 2[C^4H^5ZnCl] + (C^4H^5)^2Pb^2$$

$2(C^4H^5)^2Pb^2$ se dédouble sous l'influence de l'eau, soit :

$$2(C^4H^5)^2Pb^2 = (C^4H^5)^4Pb^2 + Pb^2.$$

Préparation. — Lorsqu'on prépare le plombo-triéthyle par le second procédé de formation indiqué, on doit ajouter de l'eau au produit de la réaction en ayant soin d'agir avec précaution, et on distille. Le plombo-tétréthyle est entraîné par la vapeur d'eau.

Propriétés. — Le plombo-tétréthyle est un liquide limpide, incolore, à peine odorant, insoluble dans l'eau et soluble dans l'éther.

La densité est égale à 1,620. Il bout vers 200° en se décomposant, brûle avec une flamme orangée, bordée de vert. Chauffé avec une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique, il est facilement attaqué (bien plus facilement que le composé organique analogue dérivé de l'étain), un gaz inflammable se dégage et par refroidissement il se sépare des aiguilles de chlorure de plombo-triéthyle :

$$(C^4H^5)^4Pb^2 + HCl = C^4H^6 + (C^4H^5)^3Pb^2.Cl.$$

Une ébullition trop prolongée donnerait du chlorure de plomb mélangé au chlorure de plombo-triéthyle :

De ce chlorure on peut séparer l'oxyde par distillation avec la potasse.

Avec l'iode le plombo-tétréthyle perd un groupement C^4H^5 qui se combine à ce métalloïde et il se forme de l'iodure de plombotriéthyle ; le chlore, le brome agissent de même :

$$(C^4H^5)Pb^2 + I^2 = C^4H^5I + (C^4H^5)^3Pb^2I.$$

Il absorbe rapidement le gaz sulfureux et se transforme en une masse blanche amorphe de diéthylsulfone $(C^4H^5)^2S^2O^4$ et d'éthylsulfinate de plomb $(C^4H^5S^2O^4)^2Pb^2$,

$$(C^4H^5)^4Pb^2 + 3S^2O^4 = \underbrace{(C^4H^5)^2S^2O^4}_{\text{Diéthylsulfone.}} + \underbrace{(C^4H^5S^2O^2)^2Pb^2O^4.}_{\text{Éthylsulfinate de plomb.}}$$

Le plombotétréthyle n'est point attaqué à la température ordinaire par l'ammoniaque, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, le cyanogène, le bioxyde d'azote, l'oxygène et l'acide sulfhydrique.

L'ensemble des réactions et spécialement celle du gaz chlorhydrique et de l'iode démontrent que la formule $(C^4H^5)^2Pb$ ne saurait être admise.

On doit conclure de l'étude de ces radicaux du plomb, que le plomb engendre par réaction avec les éthers iodhydriques des composés dans lesquels les groupements Me^2Pb, Et^2Pb ne représentent que 2 volumes de vapeur ; les formules doivent donc être doublées, soit Me^4Pb^2, Et^4Pb^2.

La densité de vapeur du plombo-tétraméthyle prouve l'exactitude de ces dernières formules.

DÉRIVÉS AMYLÉS.

PLOMBO-TRIISOAMYLE.

Formule :

Éq. $[(C^{10}H^{11})^3Pb^2]^2$

At. $[(C^5H^{11})^3Pb]^2 = \left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle CH - CH^2 - CH^2\Big)^3Pb - Pb'\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle CH - CH^2 - CH^2\Big)^3$

Ce composé a été obtenu par Klippel (*Jahr*, 1860, p. 383) en appliquant les mêmes procédés de préparation que pour les composés précédents.

C'est un composé liquide, d'aspect oléagineux.

Le *chlorure* $(C^{10}H^{11})^3Pb^2Cl$ est un précipité cristallin.

L'*iodure* $(C^{10}H^{11})^3Pb^2I$ est en cristaux aiguillés fusibles sans décomposition à 100°. Ce sel est susceptible d'être combiné à l'iodure mercurique pour donner un sel double $(C^{10}H^{11})^3Pb^2I,Hg^2I^2$.

L'*iodure double de mercure et de plombo-triisoamyle* est en beaux cristaux aplatis, jaune d'or, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'*oxyde* $(C^{10}H^{11})^3Pb^2O.HO$, en atomes $(C^5H^{11})^3Pb(OH)$, est obtenu par action des alcalis sur le chlorure ou l'iodure :

$$(C^{10}H^{11})^3Pb^2Cl + KHO^2 = KCl + (C^{10}H^{4})^3PbO.HO.$$

Cet oxyde est en masse visqueuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

V

Radicaux dérivés de l'étain.

C'est l'étude des radicaux de l'étain qui a permis à M. Cahours d'établir la théorie générale des radicaux. Réunissant les faits déjà connus, en ajoutant de nouveaux, il fit voir que ces différents composés organo-métalliques, si curieux dans leurs formes et dans leurs propriétés, étaient à rapprocher des combinaisons bien connues formées par les mêmes métaux avec l'oxygène, le chlore, etc.... En un mot, il montra que la propriété capitale, propriété commune à un certain nombre de radicaux, nous voulons dire celle de se combiner avec tant de facilité à d'autres éléments, tenait à ce que les affinités du métal n'étaient point satisfaites et à ce que tous les radicaux tendaient vers un même terme : leur transformation en produit saturé.

Les composés saturés obtenus dérivent du chlorure d'étain Sn^2Cl^4, ils rentrent par conséquent dans le type Sn^2X^4, et Sn^2 se conduit comme un corps tétravalent.

Citons quelques exemples :

L'iodure de stanno-diéthyle $(C^4H^5)^2Sn^2I^2$.

Le chlorure de stanno-diéthyle $(C^4H^5)^2Sn^2Cl^2$.

L'oxyde de stanno-diéthyle $(C^4H^5)^2Sn^2O^2$.

L'iodure de stanno-triéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2I$.

Ces corps sont tous de la formule générale Sn^2X^4.

A ceci il suffit d'ajouter qu'un groupement de la formule Sn^2X^3 étant incomplet, ne saurait exister libre, mais condensé, soit $(Sn^2X^3)^2$ ou Sn^4X^6. De plus, 2 groupements Sn^2X^3 peuvent être reliés entre eux par un corps bivalent ou diatomique comme l'oxygène O^2. L'oxyde de stanno-triméthyle, l'oxyde de stanno-triéthyle deviennent alors

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)^3Sn^2\\(C^2H^3)^3Sn^2\end{matrix}\right\} O^2 \text{ ou } \left.\begin{matrix}(CH^5)Sn^{2\prime}\\(CH^3)^3Sn^\prime\end{matrix}\right> O$$

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^3Sn^2\\(C^4H^5)^3Sn^2\end{matrix}\right\} O^2 \text{ ou } \left.\begin{matrix}(C^2H^5)^3Sn^\prime\\(C^2H^5)^3Sn^\prime\end{matrix}\right> O$$

Dans la formule générale Sn^2X^4, les 4 composés monovalents peuvent être les mêmes ou être différents, soit $(C^2H^3)(C^4H^5)Sn^2I^2$, soit plus généralement $R'_1R'_2R'_3R'_4Sn^2$; le fait étant vrai aussi bien pour les métalloïdes combinés au radical que pour les radicaux alcooliques. L'action du cyanure d'argent sur l'iodure de stanno-diméthyle ou diéthyle le prouve : $(C^4H^5)^2Sn^2I^2 + CyAg = AgI + (C^4H^5)^2Sn^2I.Cy$.

DÉRIVÉS MÉTHYLÉS.

Les composés méthylés de l'étain ont été étudiés d'abord par M. Frankland, puis par MM. Cahours et Riche (1853), et enfin postérieurement par M. Cahours.

Les différentes combinaisons obtenues dérivent des composés suivants :

Stanno-diméthyle $(C^2H^3)^2Sn^2$.

Stanno-triméthyle $[(C^2H^3)^3Sn^2]^2$.

Stanno-tétraméthyle $(C^2H^3)^4Sn^2$.

Le stanno-diméthyle n'a pas été obtenu pur.

Le stanno-triméthyle n'a point été obtenu libre.

Le stanno-tétraméthyle n'a pas été obtenu à l'état de pureté.

CONDITIONS DE FORMATION DES DÉRIVÉS MÉTHYLÉS.

Les différents produits se forment simultanément par l'action de l'étain en feuilles sur l'éther méthyliodhydrique. La proportion de chacun d'eux est variable avec les conditions de l'opération.

Ces conditions étant d'abord établies, nous reviendrons ensuite sur chacun de ces corps et sur leurs dérivés.

En chauffant pendant 14 à 15 heures environ vers 160°, de l'étain en feuilles minces, 1 partie, avec de l'éther méthyliodhydrique, 2 parties 1/2 à 3 parties, l'étain disparaît. On laisse refroidir les tubes dans lesquels on a fait la réaction : ils contiennent alors un liquide de teinte foncée et quelquefois des cristaux jaune clair. On distille ; le liquide commence à bouillir vers 50°, il passe un peu d'éther méthyliodhydrique, puis la température monte vers 180°, et s'élève ensuite à 225°-230°.

On recueille ce qui passe en laissant monter le thermomètre jusqu'à 230°-232°. Le liquide distillé abandonne par refroidissement des cristaux jaunes.

En séparant la partie restée liquide et en la redistillant on obtient de nouveaux cristaux rhomboédriques.

Les cristaux jaunes sont de l'*iodure de stanno-diméthyle* $(C^2H^3)^2Sn^2I^2$, qui bout à 228°.

Le liquide est de l'*iodure de stanno-triméthyle* $(C^2H^3)^3Sn^2I$, qui bout à 188°-190°.

Lors de la première distillation il est resté dans la cornue de l'iodure d'étain rouge.

En remplaçant l'étain par des alliages d'étain et de sodium contenant de 5 à 12 pour 100 de sodium, il se forme outre l'iodure de stanno-diméthyle de l'iodure de stanno-triméthyle.

Si l'alliage contient 20 pour 100 de sodium, la réaction n'est point tout à fait la même ; elle est complète à 130°.

On reprend par de l'éther, on évapore dans du gaz carbonique, il reste un liquide à odeur de moisi, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool et partiellement décomposable par la chaleur. Chauffé à 140°-145°, il abandonne un produit qui rapproche beaucoup de la formule $(C^2H^3)^4Sn^2$ et qui est du *stanno-tétraméthyle* impur ; le reste, et c'est la majeure partie, est du stanno-diméthyle.

COMPOSÉS DIMÉTHYLÉS.

STANNO-DIMÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^2Sn^2$
Atom. . . . . $(CH^3)^2Sn$.

Formation. — Se forme: 1° à l'état d'iodure par action de l'étain sur l'iodure de méthyle, à 150° :

$$2C^2H^3I + Sn^2 = (C^2H^3)^2Sn^2I^2 ;$$

2° A l'état libre mais impur, lorsqu'on fait réagir l'étain et le sodium sur l'iodure de méthyle ;

3° Ou encore par action du zinc sur le chlorure de stanméthyle :

$$(C^2H^3)^2Sn^2.Cl^2 + Zn^2 = 2ZnCl + (C^2H^3)^2Sn^2.$$

Propriétés. — Le produit obtenu par l'action de l'alliage d'étain et sodium sur l'éther méthyliodhydrique, et qui est du stanno-méthyle impur, a une odeur de moisi et réduit immédiatement les sels d'argent.

Ce liquide, insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther et se décompose partiellement par la chaleur.

Mais le produit, qui distille à 145°-150°, présente des propriétés bien différentes. Son odeur est éthérée et l'analyse élémentaire concorde alors avec la composition du stanno-diméthyle.

Ce corps est un composé non saturé, puisque Sn^2 est susceptible de se combiner à quatre groupements monovalents, et comme tel il donne un oxyde $(C^2H^3)^2Sn^2O^2$, un chlorure, un iodure, etc...., et des sels de l'oxyde.

Traité par l'iode, il donne de l'iodure de méthyle et une huile volatile à odeur irritante qui est de l'iodure de stanno-triméthyle.

DÉRIVÉS CHLORÉ, BROMÉ ET IODÉ.

CHLORURE DE STANNO-DIMÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^2Sn^2Cl^2$
Atom. . . . . $(CH^3)^2SnCl^2$.

Formation. — 1° Par évaporation d'une solution chlorhydrique de l'oxyde de stanno-diméthyle :

$$(C^2H^3)^2Sn^2O^2 + 2HCl = H^2O^2 + (C^2H^3)^2Sn^2Cl^2.$$

2° Par action du perchlorure de phosphore sur le stanno-diméthyle.

Propriétés. — Le chlorure de stanméthyle cristallise en beaux prismes, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Il fond à 90°, et bout à 188°-190°.

La densité de vapeur prise à 265° est 7,731 [soit 111,7], la densité théorique étant 7,572 [soit 109,5].

BROMURE DE STANNO-DIMÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^2Sn^2Br^2$
Atom. . . . . $(CH^3)^2SnBr^2$.

Il est formé en évaporant une solution d'oxyde de stanno-diméthyle dans l'acide bromhydrique étendu, l'acide bromhydrique étant en excès. On concentre et on abandonne à l'évaporation. Les cristaux formés étant repris par l'alcool cristallisent de nouveau en beaux prismes incolores, isomorphes avec les cristaux de chlorure.

Ils sont assez solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool.

Ce sel bout à 208°-210° et est distillable sans altération.

IODURE DE STANNO-DIMÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^2Sn^2I^2$
Atom. . . . . $(CH^3)^2Sn.I^2$.

On l'obtient par action de l'étain en feuilles minces à 160° sur l'éther méthyliodhydrique. Les conditions de sa formation et de sa séparation ont été indiquées.

On purifie les cristaux jaunes d'iodure de stanno-diméthyle par dissolution dans l'alcool éthéré et recristallisation, la solution étant conservée à l'obscurité.

Les cristaux de ce sel sont des prismes rhomboïdaux obliques, fusibles vers 30° en un liquide jaune clair.

L'iodure de stanno-diméthyle fondu bout à 228° et se décompose vers 300°.

La densité des cristaux est 2,87.

Peu soluble dans l'eau froide, il est soluble dans l'eau chaude, et est plus soluble dans les alcools méthylique et éthylique ainsi que dans l'éther.

OXYDE ET SELS DE CET OXYDE.

OXYDE DE STANNO-DIMÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^2Sn^2O^2$
Atom. . . . . $(CH^3)^2SnO = (CH^3)^2 = Sn = O$.

On obtient cet oxyde par action de l'ammoniaque sur une solution alcoolique d'iodure de stanno-diméthyle. C'est une poudre blanche amorphe, insoluble dans l'eau, décomposable par la chaleur en oxyde de stanno-triméthyle dont on remarque l'odeur pénétrante.

Il se combine aux acides chlorhydrique, sulfurique et azotique en donnant des sels facilement cristallisables.

La potasse le décompose à chaud en stannate et oxyde hydraté de stanno-triméthyle :

$$3[(C^2H^3)^2Sn^2O^2] + 2KHO^2 = 2(KO.SnO^2) + 2[(C^2H^3)^3Sn^2O\ HO].$$

Quand on opère dans une cornue la vapeur d'eau entraîne l'oxyde de sesquistanméthyle.

Sulfate de stanno-diméthyle $(C^2H^3)^2Sn^2S^2O^8$, en atomes $(CH^3)^2SnSO^4$. On obtient le sulfate de stanno-diméthyle :

1° Par double décomposition : une dissolution alcoolique d'iodure de stanméthyle est traitée par le sulfate d'argent.

2° Par dissolution de l'oxyde dans l'acide sulfurique étendu et employé en léger excès. On évapore soit dans le vide, soit en présence de chaux, ou d'acide sulfurique, et il se sépare bientôt de magnifiques cristaux.

Ce sulfate est en gros prismes transparents qui perdent leur transparence à l'air.

Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, très peu soluble dans l'alcool, même à la température de l'ébullition. La chaleur le décompose complètement en produisant une vapeur piquante.

Formiate de stanno-diméthyle $(C^2H^3)^2Sn^2(C^2HO^4)^2$, en atomes $(CH^3)^2,Sn'' \left\{ \begin{matrix} CHO^{2\prime} \\ CHO^{2\prime} \end{matrix} \right.$.

L'oxyde est traité par l'acide formique étendu, qui le dissout très bien, et par évaporation de la liqueur on obtient le formiate en beaux cristaux prismatiques.

Ces prismes sont amenés à un état de pureté parfaite en les comprimant entre

des doubles de papier, les faisant dissoudre dans l'alcool et abandonnant à l'évaporation spontanée.

Les prismes sont alors très nets et transparents et s'opalisent à l'air. La chaleur décompose partiellement ce formiate, dont la majeure partie se sublime en prismes très fins.

Acétate de stanno-diméthyle $(C^2H^3)^2Sn^2(C^4H^3O^4)^2$, en atomes $(CH^3)^2Sn'' \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3O^{2\prime} \\ C^2H^3O^{2\prime} \end{array} \right.$. On prépare l'acétate exactement comme on prépare le formiate, avec lequel il présente les plus grandes ressemblances, quant à la solubilité et à la cristallisation.

La chaleur agit sur l'acétate comme sur le formiate ; c'est-à-dire que la décomposition n'est que partielle et que la plus grande partie du produit se sublime en prismes déliés.

Butyrate de stanno-diméthyle $(C^2H^3)^2Sn^2(C^8H^7O^4)^2$, en atomes $(CH^3)^2Sn'' \left\{ \begin{array}{l} C^4H^7O^{2\prime} \\ C^4H^7O^{2\prime} \end{array} \right.$.

Ce sel est tout à fait comparable aux précédents. Les *acides valérique* et *caprylique* forment aussi des composés solubles dans l'alcool et facilement cristallisables.

COMPOSÉS TRIMÉTHYLÉS.

STANNO-TRIMÉTHYLE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots\ldots & (C^2H^3)^3Sn^2]^2 \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & (CH^3)^3Sn - Sn(CH^3)^3. \end{array} \right.$$

Syn. : Sesquistanméthyle.

Le stanno-triméthyle ne peut exister à l'état de liberté ; la formule serait doublée, soit $(C^2H^3)^6Sn^4$.

En combinaison au contraire le composé $(C^2H^3)^3Sn^{2\prime}$ monovalent donne des sels tels que le chlorure de stanno-triméthyle, l'iodure $(C^2H^3)^3Sn^2I$. Un fait important à constater est que cet iodure avec le sodium ne donne pas, comme on devrait s'y attendre, du stanno-triméthyle ou stanno-hexaméthyle $(C^2H^3)^6Sn^4$, mais du stanno-tétraméthyle.

Les propriétés générales des chlorure, bromure et iodure de stanno-triméthyle sont semblables à celles des mêmes sels de stanno-triéthyle.

DÉRIVÉS CHLORÉ, BROMÉ ET IODÉ.

L'étude des dérivés chloré et bromé n'est point faite. On obtiendrait vraisemblablement ces composés par action des acides correspondants sur l'oxyde de stanno-triméthyle.

IODURE DE STANNO-TRIMÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^3Sn^2I$
Atom. . . . . $(CH^3)^3 - Sn - I$.

Formation. — 1° Il se forme, en même temps que le stanno-diméthyle, dans l'action de l'étain en feuilles sur l'éther méthyliodhydrique. Il est constitué par la partie liquide.

2° Il est obtenu en grande quantité en faisant réagir l'iode sur le stanno-tétraméthyle :

$$(C^2H^3)^4Sn^2 + I^2 = C^2H^3I + (C^2H^3)^3Sn^2I.$$

Propriétés. — Rectifié plusieurs fois, c'est un liquide limpide, mobile et ayant quelque chose de l'essence de moutarde.

Il reste liquide même à —20°, mais se solidifie dans un mélange d'acide carbonique liquide et d'éther.

Sa densité à 18° est 2,155 (2,1432 à 0° Ladenburg) ; il bout à 188°-190° (170° Ladenburg) et sa densité de vapeur à 260° a été trouvée égale à 149. (La formule donne théoriquement 145.)

Peu soluble dans l'eau, il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Il se combine à l'ammoniaque pour donner le composé $(C^2H^3)^3Sn^2I.2AzH^3$.

OXYDE ET SELS DE L'OXYDE.

OXYDE HYDRATÉ DE STANNO-TRIMÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^3Sn^2O,HO$
Atom . . . . . $(CH^3)^3 - Sn - (OH)$.

Formation. — 1° Par action de la potasse sur l'iodure de stanno-triméthyle :

$$(C^2H^3)^3Sn^2I + KHO^2 = KI + (C^2H^3)^3Sn^2O.HO.$$

2° Par action de la potasse sur l'oxyde de stanno-diméthyle :

$$3[(C^2H^3)^2Sn^2O^2] + 2KHO^2 = 2.KOSnO^2 + 2[(C^2H^3)^3Sn^2O.HO].$$

Préparation. — Lorsqu'on traite par la potasse une dissolution d'iodure de stanno-triméthyle, ce sel est décomposé ; il se forme de l'iodure de potassium et l'oxyde de stanno-triméthyle formé se dissout dans l'excès d'alcali. A la distillation l'oxyde formé passe avec la vapeur d'eau et se condense en même temps que la

vapeur. Au-dessous de la liqueur aqueuse se dépose un liquide d'aspect huileux qui cristallise par refroidissement. La masse cristalline est comprimée dans du papier buvard, puis redistillée.

Propriétés. — L'oxyde purifié, obtenu par évaporation de la solution alcoolique, est en prismes incolores, volatils sans décomposition. Ils sont à peine solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool.

Les dissolutions de cet oxyde ont une réaction alcaline très marquée et saturent complètement les acides.

En solution alcoolique il perd son eau à la température de l'ébullition, quand on maintient quelque temps l'ébullition, et donne un produit de condensation :

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)^3.Sn^2\\(C^2H^3)^3.Sn^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

De même, une température voisine de son point d'ébullition décompose cet oxyde en oxyde anhydre et en eau.

Les sels sont presque tous solubles, bien cristallisés, volatilisables sans altération et à odeur piquante.

Ils sont isomorphes avec les mêmes sels de stanno-triéthyle.

Les sels qui ont été étudiés sont les suivants :

Sulfate de stanno-triméthyle $[(C^2H^3)^3Sn^2]^2S^2O^8$ ou en atomes $[(CH^3)^3Sn]^2SO^4$. Il est formé : 1° Par action de l'acide sulfurique étendu sur l'oxyde :

$$2[(C^2H^3)^3Sn^2O,HO]+S^2H^2O^8=[(C^2H^3)^3Sn^2]^2S^2O^8+2H^2O^2.$$

2° Par double décomposition entre l'iodure de stanno-triméthyle et le sulfate d'argent $2[(C^2H^3)^3Sn^2I]+S^2Ag^2O^8=2AgI+[(C^2H^3)^3Sn^2]^2S^2O^8$. On sépare par filtration l'iodure d'argent formé ; par évaporation de la dissolution, le sulfate se sépare en petits prismes incolores et brillants, possédant une odeur analogue à celle de l'iodure, mais beaucoup plus faible et sensible surtout quand on chauffe. Ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Formiate de stanno-triméthyle $(C^2H^3)^3Sn^2.C^2HO^4$, en atomes $[(CH^3)^3Sn]'-CHO^2$. Dans une dissolution saturée d'oxyde, on verse une dissolution assez concentrée d'acide formique et on chauffe pour redissoudre le précipité, ce qui est plus facile si l'on ajoute un peu d'alcool.

Par évaporation on a le formiate de stanno-triméthyle en cristaux prismatiques isomorphes avec ceux du formiate de stanno-triéthyle.

Ces cristaux, solubles dans l'alcool et l'éther, sont fusibles et sublimables sans décomposition.

Acétate de stanno-triméthyle $[(C^2H^3)^3Sn^2]C^4H^3O^4$, en atomes $[(CH^3)^3Sn]'-C^2H^3O^{2\prime}$. L'acétate est préparé comme le formiate, dont il présente les caractères extérieurs. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau et sublimable sans altération.

Les *acides butyrique, valérique, caproïque* et *caprylique* forment avec l'oxyde de stanno-triméthyle des sels ayant avec le formiate et l'acétate la ressemblance la plus complète.

COMPOSÉ TÉTRAMÉTHYLÉ

STANNO-TÉTRAMÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^4Sn^2$
Atom. . . . . $(CH^3)^4Sn$.

Syn. : Stanno-méthylium.

Le stanno-tétraméthyle représente le dérivé répondant au terme X^4Sn^2.

Nous rappelons que le stanno-tétraméthyle se forme en assez notable quantité lorsqu'on fait réagir l'éther méthyliodhydrique sur l'alliage d'étain et de sodium à 18 pour 100 environ de sodium. Il se trouve dans les parties qui distillent entre 140 à 145°. — Mais le produit ainsi obtenu n'est pas pur.

On peut modifier les proportions des substances en réaction, prendre par exemple 1 partie alliage de zinc et sodium à 14 pour 100 de sodium et 3 parties d'éther méthyliodhydrique et chauffer à 120°. Il est alors accompagné d'iodure de stanno-triméthyle.

On peut le préparer par le procédé de MM. Buckton et Frankland en faisant réagir le zinc-méthyle sur l'iodure de stanno-méthyle :

$$(C^2H^3)Sn^2I^2 + (C^2H^3Zn)^2 = 2ZnI + (C^2H^3)^4Sn^2.$$

Il a une odeur éthérée, est insoluble dans l'eau, bout à 78°. — Sa densité à 0° est égale à 1,3138.

Il agit comme réducteur sur une solution alcoolique d'azotate d'argent, et en sépare de l'argent métallique.

On connaît des combinaisons mixtes étudiées par M. Cahours, telles que :

Le stanno-triméthyle éthyle $(C^2H^3)^3(C^4H^5)Sn^2$
Le stanno-diméthyle diéthyle $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2Sn^2$
Le stanno-méthyle triéthyle $(C^2H^3)(C^4H^5)^3Sn^2$.

L'étude de ces combinaisons sera faite avec celle du stanno-tétréthyle.

COMPOSÉS ÉTHYLÉS

On connaît un certain nombre de composés éthyliques de l'étain. M. Frankland a préparé le premier, le stannéthyle $(C^4H^5)^2Sn^2$. Ce que nous savons des autres combinaisons est surtout dû à MM. Cahours et Riche.

Les composés éthylés sont les suivants :

Le stannéthyle $(C^4H^5)^2Sn^2$
Le stanno-triéthyle $[(C^4H^5)^3Sn^2]^2$
Le stanno-tétréthyle $(C^5H^5)^4Sn^2$

et leurs dérivés.

Le dernier de ces corps est une combinaison saturée, les quatre atomicités de l'étain étant saturées par l'éthyle dans le stanno-tétréthyle.

Lœwig avait admis l'existence d'un plus grand nombre de radicaux éthyliques de l'étain, mais l'existence de ces stannéthyles fut mise en doute par Gerhardt, Wurtz et Strecker. Cependant, pour Kékulé, le mode d'action de l'iode sur le stanno-triéthyle en établirait l'existence possible.

Conditions de formation des radicaux éthylés de l'étain. — Les conditions de formation des radicaux éthylés de l'étain sont les mêmes que celles des radicaux dont nous avons précédemment parlé. C'est ainsi qu'on forme le stannéthyle en faisant agir l'étain, en tubes scellés à 180°, sur l'éther éthyliodhydrique (Frankland), ou en remplaçant l'étain par un alliage d'étain et de sodium (Lœwig, Cahours).

L'étain réduit en feuilles minces agit aussi sous l'influence de la lumière, sur l'éther éthyliodhydrique à la température ordinaire. A l'ouverture des tubes, dans lesquels la réaction s'est effectuée, il se dégage un mélange d'éthylène et d'hydrure d'éthylène. L'excès d'iodure d'éthyle est chassé et on sépare l'iodure de stannéthyle, de l'iodure stanneux, par l'alcool dans lequel l'iodure de stannéthyle cristallise en longues aiguilles.

On peut effectuer la séparation en volatilisant d'abord l'éther éthyliodhydrique, puis en élevant la température vers 240°, point d'ébullition de l'iodure de stannéthyle, mais une partie de l'iodure de stannéthyle se décompose alors. Ces conditions sont bien celles dans lesquelles se forment ordinairement les radicaux, mais il faut remarquer que, lorsqu'on prépare l'iodure de stannéthyle par les procédés de MM. Lœwig et Cahours, on obtient un mélange d'iodure de stannéthyle et d'iodure des tanno-triéthyle, en proportion variable avec la quantité de sodium qui entre dans l'alliage. Ceci tient à la capacité de combinaison relativement élevée de la molécule Sn^2.

COMPOSÉS DIÉTHYLÉS

STANNÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^2Sn^2$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^2Sn''$.

Syn. : Stanno-diéthyle, diéthylure d'étain, éthylure stanneux, éthide stanneux.
Il a été obtenu primitivement, combiné à l'iode, par Frankland.

Formation. — Il se forme :

1° Directement, en chauffant pendant 20 heures en tubes scellés, vers 170°,

l'éther éthyliodhydrique avec l'étain. On obtient de l'iodure de stannéthyle $(C^4H^5)^2Sn^2,I^2$:

$$2C^4H^5I + Sn^2 = (C^4H^5)^2Sn^2I^2.$$

2° Avec le même mélange chauffé à 100°. La réaction est très lente.

3° Avec le même mélange exposé à la radiation solaire (Frankland).

4° En traitant par le zinc une dissolution de chlorure de stannéthyle :

$$(C^4H^5)^2Sn^2,Cl^2 + Zn^2 = 2ZnCl + (C^4H^5)^2Sn^2.$$

Il se dépose alors en gouttelettes huileuses jaunâtres, qu'on lave et qu'on sépare.

En faisant réagir l'étain sur l'éther éthyliodhydrique, l'iodure de stanno-diéthyle n'est point le seul composé qui se forme, il est donc nécessaire d'indiquer ce qui se passe quand on modifie les conditions mêmes de la réaction.

Action de l'étain sur l'éther éthyliodhydrique. — Quand on chauffe au bain d'huile à 150° 2 parties 1/2 d'iodure d'éthyle avec 1 partie d'étain, la réaction est complète au bout de 20 à 30 heures.

Il y a alors dans les tubes une matière blanche cristallisée et un liquide jaunâtre ; il n'y a plus d'étain. Le liquide est séparé des cristaux, et, abandonné à lui-même, il laisse déposer de nouveaux cristaux qu'on ajoute aux premiers.

Le liquide ne laissant plus déposer de cristaux est chauffé avec précaution ; vers 72 à 75° il distille de l'éther iodhydrique, puis le thermomètre monte à 230° : il passe alors un liquide ambré à odeur irritante ; le thermomètre monte ensuite à 245°. Le produit recueilli à partir de cette température se solidifie par refroidissement en cristaux aiguillés blancs.

Les cristaux retirés des tubes, et ceux séparés du liquide, sont repris par l'alcool, qui les dissout et les abandonne par évaporation sous forme de prismes incolores, très friables, inodores après avoir été comprimés entre des feuilles de papier. Ils fondent à 42°, distillent entre 245° et 246° ; ces cristaux sont de l'iodure de stanndiéthyle $(C^4H^5)^2Sn^2,I^2$.

On peut substituer à l'étain un alliage d'étain et de sodium. M. Cahours a été conduit à l'emploi de cet alliage parce que le sodium pur dédouble l'iodure d'éthyle en iodure alcalin et carbure. Il était intéressant de voir l'action de l'alliage en faisant varier les proportions de chacun des métaux.

Un alliage de 98 parties d'étain et 2 parties de sodium donne une forte proportion d'iodure de stannéthyle, mais il se forme une proportion notable d'une huile irritante, à odeur de moutarde, dont on ne constate qu'une très petite quantité quand on a employé l'étain pur. Le liquide volatil à odeur irritante de moutarde bout à 234-236°. C'est de l'iodure de stanno-triéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2I$.

Un alliage de 90 parties d'étain et de 10 parties de sodium donne aussi une proportion notable d'iodure de sesquistannéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2I$.

Un alliage à 80 parties d'étain et 20 parties de sodium produit dans les tubes une matière noire légèrement verdâtre, douée d'une odeur très forte qui provoque les larmes et l'éternuement. Cette matière, traitée par l'éther, s'y dissout et y abandonne ensuite un produit insoluble. La solution éthérée laisse une huile jaune, qui bout vers 175°, et dont le point d'ébullition s'élève ensuite au-dessus de 180°. L'addition d'iode développe l'odeur irritante d'iodure de sesquistannéthyle.

Il se forme donc du sesquistannéthyle. MM. Frankland et Buckton constatèrent en même temps la production de distannéthyle. En résumé, avec un alliage à 20 pour 100 de sodium il se forme du stannéthyle, du distannéthyle et du tristannéthyle.

De ces faits résulte qu'il faut, dans la réaction de l'iodure d'éthyle sur l'alliage de zinc et sodium, tenir compte de la quantité de sodium, puisque, cette quantité variant, les proportions relatives des composés obtenus varient.

Propriétés. — Le stannéthyle ayant été obtenu à l'état de liberté, en traitant par exemple le chlorure de stannéthyle par le zinc, présente un aspect huileux, une odeur irritante, et est extrêmement soluble dans l'éther et dans l'alcool.

La densité est 1,558 à 15°. — Il reste liquide même à — 12°, bout à 150°, en se décomposant partiellement. Il y a séparation d'étain et formation d'une substance incolore qui ne donne pas de produit d'addition directe, car c'est du stanno-tétréthyle.

Par oxydation à l'air le stannéthyle donne de l'oxyde de stannéthyle $(C^4H^5)^2Sn^2.O^2$.

Ce même oxyde de stannéthyle se forme lorsqu'on traite par un alcali un sel de stannéthyle. Il importe dans ce cas de ne pas employer l'alcali en excès pour ne point redissoudre le précipité.

L'action de la chaleur sur le stannéthyle a été indiquée à propos de la distillation de ce corps : au-dessus de 150° il se décompose en étain métallique et stanno-tétréthyle.

DÉRIVÉS FORMÉS AVEC LES HALOGÈNES.

CHLORURE DE STANNÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^2Sn^2Cl^2$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^2SnCl^2$.

Formation. — 1° Par addition directe du chlore au stannéthyle.

2° Par action du chlorure stannique sur le stanno-tétréthyle.

3° En chauffant le stanno-triéthyle avec l'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Il affecte tantôt la forme de longs cristaux aiguillés, tantôt de prismes ou de tables incolores. Fusible à 60° (à 85°, Beilsten), il se volatilise à 220°, sans éprouver d'altération. Il est sublimable, par une douce chaleur, en aiguilles déliées blanches.

La densité de vapeur déterminée expérimentalement est 124,4 (théoriq. 123) pour $(C^4H^5)^2Sn^2Cl^2$.

Il est soluble dans l'eau, mais beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La solution de chlorure dissout l'oxyde de stanno-diéthyle et forme un oxychlorure $(C^4H^5)^2Sn^2O^2HCl$, en atomes $(C^2H^5)^2Sn''\left\langle\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$, en cristaux feuilletés (Strecker).

BROMURE DE STANNÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^2Sn^2Br^2$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^2SnBr^2$.

Formation. — 1° Par action du brome sur le stannéthyle.
2° Par action de l'acide bromhydrique sur l'oxyde de stannéthyle.
3° Par action d'un excès de brome sur le sesquistannéthyle.
4° Par action de l'éther éthylbromhydrique sur l'étain en vase clos, à 150°.

$$2C^4H^5Br + Sn^2 = (C^4H^5)^2Sn^2Br^2.$$

Il est alors mélangé de bromure de sesquistannéthyle.

Propriétés. — Il cristallise en longues aiguilles incolores, inodores, solubles dans l'eau, l'éther et l'alcool. Il fond à basse température, et distille à 232-233° (222-223°, Beilsten).
La densité de vapeur est 168,1. (Cahours.)

IODURE DE STANNÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^2Sn^2I^2$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^2Sn^2I^2$.

Formation. — Il se forme : 1° comme il a été dit, à propos de la préparation du stannéthyle, par action de l'étain sur l'éther éthyliodhydrique; soit à 150°, soit sous l'influence de la radiation solaire;
2° Par action de l'iode sur une solution éthérée de stannéthyle ;
3° Par action de l'acide iodhydrique sur l'oxyde de stannéthyle.

Propriétés. — Cet iodure, recristallisé dans l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles jaunes fusibles constituées par des prismes rectangulaires, fusibles à 42° (ou 44°,5 Beilsten), solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool et dans l'eau chaude, peu solubles à froid, volatiles vers 240° (à 245°, Beilsten), en commençant à se décomposer.

A l'ébullition, la solution aqueuse d'iodure de stannéthyle se décompose en acide iodhydrique et oxyde de stannéthyle. Une solution alcaline décompose cet iodure en donnant de l'oxyde de stannéthyle :

$$(C^4H^5)^2Sn^2I^2 + 2AzH^4OHO = 2AzH^4I + (C^4H^5)^2Sn^2O^2 + H^2O^2.$$

L'iode, en tube scellé, décompose l'iodure de stannéthyle en iodure stannique et éther éthyliodhydrique :

$$(C^4H^5)^2Sn^2I^2 + 2I^2 = Sn^2I^4 + 2C^4H^5I.$$

Le zinc métallique précipite le stannéthyle en même temps qu'il se forme de l'iodure de zinc.

Une solution alcoolique d'iodure de stannéthyle est décomposée par un sel d'argent soluble ; il y a formation d'iodure d'argent et d'un sel de stannéthyle.

Le cyanure d'argent donne de l'iodocyanure de stannéthyle $(C^4H^5)^2Sn^2ICy$ qu'on fait cristalliser par évaporation de l'alcool.

Oxyiodure et oxychlorure. — Ils sont obtenus en ajoutant, à une solution alcoolique d'iodure ou de chlorure, de l'ammoniaque en quantité telle qu'on précipite les 3/4 du stannéthyle à l'état d'oxyde ; on fait digérer le précipité avec le dernier quart. La solution de l'iodure donne par évaporation des cristaux de la formule $[(C^4H^5)^2Sn^2]^4I^2O^6$. Celle du chlorure donne $[(C^4H^5)^2Sn^2]^2Cl^2O^2$ en lamelles blanches, qui par l'azotate d'argent sont transformées en un composé cristallisé insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, auquel Strecker attribue la formule $(C^4H^5)^2Sn^2(AzO^6)^2,(C^4H^5)^2Sn^2O^2,H^2O^2$.

FLUORURE DE STANNÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . $(C^4H^5)^2Sn^2Fl^2$
Atom. . . . $(C^2H^5)^2SnFl^2$.

On évapore une solution d'oxyde de stannéthyle dans l'acide fluorhydrique. La dissolution de l'oxyde est facile et par évaporation il se forme de beaux prismes de fluorure de stannéthyle.

Iodocyanure de stannéthyle.

$(C^4H^5)^2Sn^2I,C^2Az$.

On chauffe au bain-marie, en tubes scellés, une bouillie d'iodure de stannéthyle et de cyanure d'argent dans l'alcool. La moitié seulement des matières mises en présence réagit. On sépare la solution alcoolique, qui par évaporation laisse une poudre cristalline qui est de l'iodocyanure de stannéthyle.

DÉRIVÉ OXYDÉ ET SELS.

OXYDE DE STANNO-DIÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^2Sn^2O^2$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^2Sn = O$.

Formation. — On obtient l'oxyde de stannéthyle : 1° en exposant à l'air du stannéthyle ;

2° En traitant un sel de stannéthyle par l'ammoniaque.

Préparation. — Lorsqu'on verse une dissolution alcoolique d'iodure de stannéthyle dans une dissolution aqueuse d'ammoniaque, il se précipite une substance gélatineuse qu'on lave à l'eau chaude et à l'alcool bouillant. Desséchée dans le vide, elle forme une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, ayant une légère odeur éthérée et une saveur amère.

Propriétés. — Cet oxyde est soluble soit dans les alcalis, soit dans les acides en formant des sels analogues aux sels stanneux. Distillé avec un alcali fixe, la potasse ou la soude, il se transforme en stannate alcalin et en oxyde de stanno-triéthyle :

$$3[(C^4H^5)^2Sn^2O^2] + 2KHO^2 = 2[KO,SnO^2] + H^2O^2 + \left.\begin{matrix}(C^4H^5)^3Sn^2\\(C^4H^5)^3Sn^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Les alcalis étendus ne dissolvent pas l'oxyde de stannéthyle. Les acides sulfurique et azotique le dissolvent facilement, surtout à chaud. Les produits d'évaporation sont cristallisés. L'acide oxalique donne un sel insoluble. Les acides acétique et formique bouillants donnent des produits visqueux qui par refroidissement deviennent cristallins, sont solubles dans l'alcool à chaud et s'en déposent par refroidissement en beaux cristaux tabulaires incolores. Les acides butyrique et valérique se comportent de même.

L'acide tartrique en solution étendue et bouillante le dissout et la solution dépose par refroidissement de petits prismes de tartrate.

Le perchlorure de phosphore l'attaque facilement et vivement à l'aide d'une douce chaleur; par distillation on retire en refroidissant bien le récipient un produit liquide fumant d'où se déposent des cristaux. On décompose par l'eau le produit liquide, oxychlorure de phosphore; les cristaux lavés à l'eau froide ont la formule du chlorure de stannéthyle.

La réaction est exprimée par la formule suivante :

$$2(C^4H^5Sn,O) + PCl^5 = PCl^3O^2 + 2(C^4H^5Sn,Cl).$$

AZOTATE DE STANNÉTHYLE.

$$(C^4H^5)^2Sn^2O^2,Az^2O^{10}.$$

L'azotate de stannéthyle s'obtient : 1° en dissolvant l'oxyde dans l'acide azotique étendu, et en abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée;

2° Par double décomposition entre l'azotate d'argent et l'iodure de stannéthyle.

Il se présente en prismes volumineux, solubles dans l'alcool et dans l'eau, fusibles et décomposables par la chaleur avec déflagration.

Lorsqu'on le décompose par la chaleur en vase clos, on constate dans les produits de décomposition l'odeur d'éther nitreux.

SULFATE DE STANNÉTHYLE.

$(C^4H^5)^2Sn^2O^2S^2O^6$.

L'acide sulfurique étendu dissout facilement l'oxyde de stannéthyle avec l'aide de la chaleur. La dissolution abandonne par évaporation spontanée le sulfate en belles paillettes cristallines solubles dans l'eau et dans l'alcool.

A la distillation il se décompose complètement en donnant des produits à odeur irritante.

Carbonate et phosphate. — Sels insolubles, obtenus par double décomposition.

Cyanate de stannéthyle. — Il se forme par double décomposition, en faisant réagir l'iodure de stannéthyle en solution alcoolique sur le cyanate d'argent. Par évaporation de la solution alcoolique le cyanate de stannéthyle cristallise.

SULFOCYANATE DE STANNÉTHYLE.

$(C^4H^5)^2Sn^2(C^2AzS^2)^2$.

Il y a décomposition complète du sulfocyanate d'argent par l'iodure de stannéthyle. Lorsque les deux corps sont chauffés un certain temps avec de l'alcool, dans des tubes scellés à la lampe, l'iodure d'argent étant séparé, la solution alcoolique fournit par évaporation des prismes incolores qui dégagent, surtout quand on les chauffe, une odeur alliacée. La chaleur les noircit et dégage en les décomposant des produits fétides. Ils sont solubles dans l'alcool et dans l'éther, et donnent avec les sels ferriques la réaction de l'acide sulfocyanique.

Formiate de stannéthyle $C^4H^5SnO^2(C^2HO^4)^2$. Ce sel est obtenu en projetant de l'oxyde de stannéthyle dans une dissolution étendue d'acide formique. L'oxyde se dissout facilement, surtout en chauffant un peu. Si la quantité d'eau est relativement insuffisante, il se dépose une huile incolore et épaisse qui cristallise par refroidissement. Les cristaux exprimés sont repris par l'alcool, qui les dissout et dont ils se séparent par évaporation spontanée.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, cristallisable en prismes incolores et transparents. Sous l'influence de la chaleur il se sublime en majeure partie sans altération ; une partie minime est décomposée.

Acétate de stannéthyle $(C^4H^5SnO)^2(C^4H^3O^3)^2$. Il se prépare comme le sel précédent, c'est-à-dire en faisant tomber peu à peu de l'oxyde de stannéthyle dans de l'acide acétique étendu et bouillant. Il se sépare une huile épaisse, qui cristallise par refroidissement. La liqueur surnageante abandonne encore des cristaux, plus beaux que

les premiers obtenus. On reprend les cristaux par l'alcool qui, par évaporation spontanée, les donne en beaux prismes ou en belles lames transparentes.

Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. Ce sel est partiellement sublimable par la chaleur.

Oxalate de stannéthyle $(C^4H^5SnO)^2C^4O^6$. L'oxalate de stannéthyle se prépare : 1° En saturant l'acide oxalique par l'oxyde; 2° par double décomposition :

$$(C^4H^5)^2Sn^2I^2 + C^4H^2(AzH^3)^2O^8 = (C^4H^5SnO)^2C^4O^6 + 2AzH^4I.$$

C'est une poudre amorphe d'un blanc éclatant.

Tartrate et citrate de stannéthyle. — Ces deux acides dissolvent l'oxyde à chaud et abandonnent à froid des sels cristallisés en prismes petits et durs.

SULFURE DE STANNÉTHYLE.

Formule { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^2Sn^2S^2$.
Atom.. . . . . $(C^2H^5)^2Sn = S$.

Le sulfure, comparable à l'oxyde comme constitution, se forme par action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de stannéthyle.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans les acides étendus et l'ammoniaque, tandis que les acides concentrés, les alcalis et les sulfures alcalins le dissolvent.

On l'obtient en gouttelettes huileuses, se solidifiant à la longue, en faisant agir le gaz hydrogène sulfuré sur l'iodure de stannéthyle (MM. Cahours et Riche).

COMPOSÉS TRIÉTHYLÉS,

STANNO-TRIÉTHYLE.

Formule { Équiv. . . . . $[(C^4H^5)^3Sn^2]^2$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^3Sn' - Sn(C^2H^5)^3$.

Syn. : Tristannéthyle, sesquitannéthyle.

Formation. — Le stannotriéthyle $[(C^4H^5)^3Sn^2]^2$ se forme : 1° par action de l'iodure d'éthyle sur un alliage d'étain très riche en sodium (20 pour 100 de sodium). En réalité, dans cette réaction, il se forme trois liquides différents qu'on peut séparer par distillation fractionnée : ce sont le stannéthyle ou distannéthyle $(C^4H^5)^2Sn^2$.

Le tristannéthyle $\left\{ \begin{matrix} (C^4H^5)^3Sn^2 \\ (C^4H^5)^3Sn^2 \end{matrix} \right\}, = (C^4H^5)^6Sn^4.$

Le tétrastannéthyle $(C^4H^5)^4Sn^2$.

Avec un alliage à 14 pour 100 de sodium, c'est l'iodure de stanno-triéthyle qui domine.

2° Par distillation de l'iodure de tristannéthyle avec le sodium.

Préparation. — On opère la séparation du stanno-triéthyle, des autres dérivés de l'étain, en faisant digérer le produit de la réaction dans de l'éther rectifié. Après 24 heures de contact on filtre dans une atmosphère carbonique, on laisse déposer une matière qui se sépare au bout d'un certain temps et on filtre de nouveau : l'éther est alors presque complètement distillé (aux 7/8) ; on additionne d'alcool, on concentre de nouveau. Le liquide se sépare en deux couches ; la couche inférieure, jaunâtre et huileuse, renferme le tristannéthyle. Cette couche huileuse étant distillée donne, à 180°-181°, le tétrastannéthyle $(C^4H^5)^4Sn^2$, huile limpide à odeur éthérée.

A plus haute température, 265°-270°, on sépare le tristannéthyle.

La couche supérieure est visqueuse et par addition d'eau elle abandonne le stannéthyle.

Le sesquistannéthyle se forme aussi par action de l'étain sur l'éther éthyliodhydrique, mais il est alors à l'état d'iodure caractérisé par son odeur d'essence de moutarde.

On obtient donc le tristannéthyle en ayant recours à l'alliage d'étain et de sodium à 20 pour 100 de sodium, mais les purifications par rectification ne donnent point un produit absolument pur. Il est préférable de prendre l'iodure de stanno-triéthyle et de le traiter, comme l'a fait M. Ladenburg (1870), par le sodium vers 200°. On reprend par l'éther et la solution éthérée est évaporée ou distillée.

On opère la distillation du résidu, qui est le tristannéthyle, en prenant soin de l'effectuer dans un vide partiel afin d'éviter la décomposition de ce corps ; car le stanno-triéthyle, sous la pression atmosphérique, distille à 265°, mais en se décomposant partiellement et en laissant un résidu d'étain dans l'appareil distillatoire.

Propriétés. — Le sesquistannéthyle étant préparé par la décomposition de l'iodure, c'est-à-dire dans les conditions qui permettent de l'obtenir dans le plus grand état de pureté, est un liquide, incolore, insoluble dans l'eau, aussi bien que dans un mélange d'eau et d'alcool. Il possède, selon les uns une odeur faible, tandis que suivant d'autres (Beilsten) l'odeur est pénétrante.

Il bout à 265°-270°.

La densité est 1,4115 à 0°, la densité de vapeur est 14,7 ou 465,3-452,1 alors que la densité théorique pour la formule $[(C^4H^5)^3Sn^2]^2$ ou $(C^4H^5)^6Sn^4$ serait égale à 410.

Il est soluble dans l'alcool et dans le chloroforme.

C'est un corps réducteur ; sa solution alcoolique réduit le nitrate d'argent.

Il se combine directement au chlore, au brome et à l'iode. En solution chloroformique il est transformé par le chlore en chlorure de stanno-diéthyle fusible à 85° et éther éthylchlorhydrique :

$$(C^4H^5)^6Sn^4 + Cl^6 = 2C^4H^5Cl + 2[(C^4H^5)^2Sn^2Cl^2].$$

L'iode dédouble la molécule en donnant de l'iodure de stanno-triéthyle qui distille à 231° :

$$(C^4H^5)^6Sn^4 + I^2 = 2[(C^4H^5)^3Sn^2I].$$

Ladenburg n'a pu obtenir $(C^4H^5)^4Sn^4I^2$, dont il met l'existence en doute.

L'acide chlorhydrique donne un gaz combustible en même temps que les produits suivants :

$$(C^4H^5)^6Sn^4 + 4HCl = 2[(C^4H^5)^2Sn^2Cl^2] + 2C^4H^6 + H^2.$$

Le chlorure stannique réagit violemment en donnant du chlorure de stanno-triéthyle et de l'étain :

$$2(C^4H^5)^6Sn^4 + Sn^2Cl^4 = 4[(C^4H^5)^3Sn^2Cl] + Sn^2.$$

Il agit sur la solution des sels mercuriques, comme il agit sur l'azotate d'argent ; ainsi le chlorure mercurique en solution alcoolique est réduit par le stanno-triéthyle. Il y a séparation de mercure métallique.

L'éther éthyliodhydrique n'agit que vers 220°, en donnant de l'iodure de stanno-triéthyle et du *diéthyle*.

Avec l'acide monochloracétique on a la réaction suivante :

$$(C^4H^5)^6Sn^4 + 4C^4H^3ClO^4 = 4C^2O^4 + C^4H^6 + (C^4H^5)^2 + 2[(C^4H^5)^2Sn^2Cl^2].$$

Du stanno-triéthyle dérive l'éthylate de stanno-triéthyle.

Éthylate de stanno-triéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2(C^4H^5O^2)$, en atomes $(C^2H^5)^3Sn' - (C^2H^5O)'$.

Ce composé a été obtenu par Ladenburg en laissant tomber goutte à goutte de l'iodure de stanno-triéthyle sur de l'éthylate de soude sec.

On chauffe pour terminer la réaction et on distille vers 190°-192°.

L'éthylate de stanno-triéthyle est liquide, incolore, doué d'une odeur désagréable, combustible.

Il réduit en solution alcoolique l'azotate d'argent.

La densité est 1,2654 à zéro.

L'eau, aussi bien que l'humidité, le transforme en alcool et en un hydrate solide $(C^4H^5)^3Sn^2O.HO$ (Lœwig).

Oxyde hydraté de stanno-triéthyle, en atomes $(C^2H^5)^3Sn' - (OH)'$. Corps fusible à 43°, bouillant à 269°-273°.

DÉRIVÉS FORMÉS AVEC LES HALOGÈNES.

CHLORURE DE STANNO-TRIÉTHYLE.

Form. { Éq. $(C^4H^5)^3Sn^2Cl$
At. $(C^2H^5)^3Sn' - Cl$.

Formation. — On traite l'oxyde de stanno-triéthyle par l'acide chlorhydrique :

$$(C^4H^5)^3Sn^2O.HO + HCl = (C^4H^5)^3Sn^2Cl + H^2O^2.$$

Propriétés. — Ainsi produit, il se sépare sous forme d'une huile limpide, présentant une odeur de moutarde, encore plus marquée que l'iodure de stanno-triéthyle dont il a déjà été parlé; la densité de ce chlorure est 1,428 à 8°.

Il est peu soluble dans l'eau, qui en prend cependant l'odeur, très facilement soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. Il se solidifie vers 0°, en prismes transparents.

L'analyse de ce produit concorde exactement avec la composition indiquée par la formule.

Il bout à 209°; la densité de vapeur a été trouvée égale à 121,7, la densité théorique étant 118,25.

Il se combine au chlorure de platine en deux proportions : l'un des sels, $(C^4H^5)^3Sn^2Cl.PtCl^2$, est en cristaux rouge foncé ; l'autre, $[(C^4H^5)^3Sn^2Cl]^2PtCl^2$, se dépose en octaèdres dans les eaux mères du précédent. Il semble se combiner au chlorure d'or et au sublimé.

BROMURE DE STANNO-TRIÉTHYLE.

Form. { Éq. $(C^4H^5)^3Sn^2Br$
At. $(C^2H^5)^3Sn' — Br$.

Formation. — Le mode de formation est le même que celui du chlorure. On fait agir l'acide bromhydrique sur l'oxyde.

Propriétés. — Le bromure présente la plus grande ressemblance avec le chlorure.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur très forte, bouillant à 225°.

Il est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La densité est 1,630 ; sa densité de vapeur égale 143,3.

IODURE DE STANNO-TRIÉTHYLE.

Form. { Éq. $(C^4H^5)^3Sn^2I$
At. $(C^2H^5)^3Sn'I$.

Formation. — Les conditions de formation de ce corps sont connues ; rappelons seulement qu'il se forme : 1° en même temps que de l'iodure de stannéthyle par action d'un alliage d'étain et de sodium à 10 pour 100 de sodium sur l'éther éthyliodhydrique.

2° C'est le produit principal de la réaction quand, les mêmes corps réagissant, la quantité de sodium s'élève à 14 pour 100.

L'iodure de stanno-triéthyle est séparé et purifié par distillation.

Propriétés. — L'iodure de stanno-triéthyle est un liquide huileux et très lourd, dont la densité s'élève à 1,840 (à 22°=1,833) ; il possède une odeur d'essence

de moutarde. Il bout sans décomposition à 251°, est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool.

Il dissout l'iode à froid sans éprouver d'altération ; lorsqu'on chauffe légèrement l'iode disparaît. Si l'on continue l'addition d'iode jusqu'à cessation de la décoloration, on constate la formation d'un liquide bouillant au-dessous de 100° et ayant toutes les propriétés de l'éther éthyliodhydrique ; par refroidissement il se sépare des cristaux d'iodure de stannéthyle. Cette réaction est expliquée par la formule suivante :

$$(C^4H^5)^3Sn^2I + 2I = 2[(C^4H^5)SnI] + C^4H^5I.$$

D'après MM. Cahours et Riche, on obtient aussi par addition d'iode au stanno-triéthyle l'iodure $(C^4H^5)^4Sn^4I^2$, iodure que n'a pu obtenir M. Ladenburg.

Comme l'iodure d'étain Sn^2I^4 absorbe le gaz ammoniac sec, en donnant des composés définis, on peut se demander si les iodures de stannéthyle et de sesquistannéthyle se conduisent de même.

En effet, l'iodure de sesquistannéthyle bien pur absorbe avec avidité le gaz ammoniac en s'échauffant et se transforme en une masse blanche amorphe, à odeur d'iodure de sesquistannéthyle et d'ammoniaque ; ce composé répond à la formule $(C^4H^5)^3Sn^2I, 2AzH^3$.

On l'obtient cristallisé en remplaçant le gaz ammoniac par une solution alcoolique d'ammoniaque ; chauffant en tube scellé. Le liquide se prend par le refroidissement en prismes déliés qui emplissent le tube. Cette substance fond sous l'influence de la chaleur, et se sublime en beaux cristaux à température plus élevée. Elle est soluble dans l'eau froide et décomposée par l'ébullition. L'alcool la dissout surtout en chauffant un peu ; l'éther n'en dissout que des traces même à chaud. La potasse en dégage en chauffant de l'ammoniaque et de l'oxyde de stanno-triéthyle. Ce produit a la même formule que le corps amorphe formé par le gaz ammoniac sec sur l'iodure.

L'iodure de sesquistanméthyle se comporte de même. Il se forme $(C^2H^3)^3Sn^2I2AzH^3$.

Avec l'éthylamine et ses homologues supérieurs on arrive encore au même résultat. Avec l'amylamine M. Cahours a obtenu $(C^4H^5)^3Sn^2I.2(C^{10}H^{13}Az)$.

De même, avec l'aniline on a $(C^4H^5)^3Sn^2I.2(C^{12}H^7Az)$.

Donnons quelques détails sur ce dernier point : l'iodure de sesquistannéthyle étant mis en contact avec de l'aniline, le mélange se transforme en une masse de prismes entrecroisés. Ce produit comprimé entre des doubles de papier, repris par l'alcool, se sépare par évaporation en cristaux tabulaires jaunâtres. Il est volatil, presque sans altération.

Ces cristaux sont faiblement solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, assez solubles dans l'éther, et plus solubles encore dans l'alcool, surtout lorsqu'on chauffe.

L'eau chaude ne décompose pas ce produit comme elle décompose la combinaison ammoniacale, cependant une ébullition prolongée le décompose partiellement.

Il est distillable presque complètement sans altération.

L'iodure de sesquistanméthyle se comporte vis-à-vis de l'aniline de la même manière que la combinaison éthylée. Les propriétés sont les mêmes, le produit obtenu est distillable sans altération.

Par distillation avec une dissolution de potasse, l'iodure de stanno-triéthyle est décomposé avec formation d'oxyde hydraté :

$$(C^4H^5)^3Sn^2I + KHO^2 = KI + (C^4H^5)^3Sn^2OHO.$$

Le cyanure d'argent transforme l'iodure de stanno-triéthyle en cyanure de stanno-triéthyle; nous indiquons ici rapidement les propriétés de ce sel.

Cyanure de stanno-triéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2.C^2Az$. Il se forme par double décomposition entre le cyanure d'argent se cet l'iodure de stanno-triéthyle; le cyanure d'argent doit être en excès. En chauffant doucement, une réaction assez vive se manifeste, il se produit des vapeurs blanches qui, par condensation, donnent des cristaux. Ce produit est purifié par dissolution dans l'alcool, et par évaporation spontanée on obtient des cristaux prismatiques, fusibles par la chaleur et recristallisables par refroidissement. Ce cyanure est sublimable en petite quantité, mais en quantité plus grande il se décompose. Il est inodore à froid, tandis que lorsqu'on le chauffe il dégage à la fois une odeur cyanique et une odeur de stannéthyle.

Dérivé oxydé et sels.

OXYDE DE STANNO-TRIÉTYLE.

Form. $\begin{cases} \text{Éq. } (C^4H^5)^3Sn^2OHO \\ \text{At. } (C^2H^5)^3Sn' - (OH'). \end{cases}$

Syn. : Hydrate de stanno-triéthyle.

Formation. — Lorsqu'à l'iodure de stanno-triéthyle on ajoute une dissolution de potasse, il y a formation d'iodure de potassium et d'oxyde de sesquistannéthyle qui reste en dissolution dans l'excès d'alcali.

Préparation. — Par distillation cet oxyde est entraîné, mélangé d'eau; la dissolution étant suffisamment concentrée, on obtient des cristaux qu'on purifie par compression entre des feuilles de papier et redistillation.

Ce produit est en prismes incolores, brillants, fusibles à 44°-45° et qui distillent à 272°. Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone et l'éther.

Cet oxyde a une réaction alcaline marquée, déplace l'ammoniaque et précipite les bases. Maintenu un certain temps à une température voisine de son point d'ébullition, il perd de l'eau et l'on obtient une huile limpide, dont la composition est représentée par la formule $(C^4H^5)^6Sn^4O^2 = \left.\begin{matrix}(C^4H^5)^3Sn^2 \\ (C^4H^5)^3Sn^2\end{matrix}\right\} O^2$. L'addition d'eau à ce produit régénère des cristaux d'hydrate :

$$(C^4H^5)^6Sn^4O^2 + H^2O^2 = 2[(C^4H^5)^3Sn^2O.HO].$$

Les sels formés par l'oxyde de stanno-triéthyle sont presque tous solubles et faci-

lement cristallisables ; ils présentent une odeur forte et piquante qui, pour les chlorure, bromure et iodure, rappelle celle de l'essence de moutarde.

Ces sels ont été étudiés principalement par M. Cahours et Kulmitz.

Azotate de stanno-triéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2O.AzO^5$. Ce sel résulterait de l'action de l'acide azotique sur l'oxyde. Mais la dissolution suffisamment concentrée est sirupeuse et donne à peine quelques cristaux. M. Cahours, qui l'a obtenu, n'en a point fait l'analyse, le produit ne présentant aucun caractère défini.

Carbonate de stanno-triéthyle $[(C^4H^5)^3Sn^2O]^2.C^2O^4$ (Kulmitz), sel formé : 1° Par action de l'acide carbonique de l'air sur une solution d'hydrate de stanno-triéthyle. Il est alors cristallisé; — 2° Par double décomposition. Il est dans ce cas en poudre.

On le fait cristalliser dans l'éther.

Iodate et Bromate. — Ces deux sels se forment, d'après Kulmitz, quand l'iode ou le brome agissent sur l'oxyde de stanno-triéthyle. Cet oxyde se comporte vis-à-vis de ces deux corps simples comme le ferait une solution alcaline de potasse ou de soude.

Sulfate de stanno-triéthyle $[(C^4H^5)^3Sn^2O]^2S^2O^6$.—Il s'obtient : 1° En traitant l'oxyde par l'acide sulfurique étendu jusqu'à saturation. 2° En faisant agir une dissolution alcoolique d'iodure de stanno-triéthyle sur le sulfate d'argent.

La dissolution soumise à l'évaporation abandonne des prismes incolores et brillants, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool.

Ce sel a une odeur forte, surtout lorsqu'on le chauffe, cette odeur rappelant celle de l'iodure.

Il dissout l'oxyde de stannéthyle et forme ainsi des cristaux incolores peu solubles dans l'eau :

$$(C^4H^5)^8Sn^6O^4.S^2O^6 = [(C^4H^5)^3Sn^2O]S^2O^6 + (C^4H^5)^2Sn^2O^2.$$

Cette combinaison est à rapprocher de celles décrites par Lœwig et qui renferment à la fois du stannéthyle et du stanno-triéthyle.

Le *phosphate* est $[(C^4H^5)^3Sn^2O]H^2O^2.PO^5$. Poudre cristalline soluble dans l'alcool (Kulmitz).

L'*arséniate* a pour formule $[(C^4H^5)^3Sn^2O]H^2O^2.AsO^5$ (Kulmitz).

Formiate de stanno-triéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2.C^2HO^4$. — Ce sel est formé en versant de l'acide formique goutte à goutte dans une dissolution saturée d'oxyde. Le précipité qui se formerait à froid est évité soit en chauffant, soit par addition d'alcool.

Par évaporation spontanée, la liqueur laisse séparer des prismes déliés d'un aspect soyeux. Ces cristaux, fusibles à une douce chaleur, sont facilement sublimables et très solubles dans l'alcool fort. Ils présentent les réactions générales des formiates dont ils partagent les propriétés réductrices.

Acétate de stanno-triéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2.C^4H^3O^4$. L'acétate se prépare comme le formiate. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et très soluble dans l'alcool. Par évaporation spontanée de ce dernier dissolvant on l'obtient en longues aiguilles comparables à celles de la caféine. Fusible à basse température, il est sublimable à température plus élevée en cristaux présentant l'aspect de la neige. Il bout régulièrement à 230° et distille sans altération.

L'acide sulfurique les transforme en sulfate.

Butyrate de stanno-triéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2.C^8H^7O^4$. Les conditions de la formation sont les mêmes que celles du formiate et de l'acétate. Les propriétés sont analogues. Cependant il est moins soluble dans l'eau que l'acétate. Il se dissout bien dans l'alcool, surtout à chaud.

On le sépare de la solution alcoolique en longues aiguilles déliées et brillantes, sublimables sans décomposition en aiguilles très fines.

Les *acides valérique*, *caproïque* et *caprylique* donnent avec l'oxyde de stanno-triétyle des sels présentant entre eux et avec la précédente les plus grandes analogies, mais dont M. Cahours n'a point fait l'analyse.

Benzoate de stanno-triéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2C^{14}H^5O^4$. Sel cristallisé en prismes transparents fusibles à 80°, solubles facilement dans l'alcool.

Cyanate de stanno-triéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2.C^2AzO^2$. Il se forme par la réaction, en tube scellé, du cyanate d'argent en excès sur l'iodure de stanno-triéthyle soit en présence d'alcool absolu, soit en présence d'éther pur et sec. La décomposition est complète au bout de quelques heures. Par évaporation spontanée on obtient des prismes minces groupés en faisceaux et d'un aspect soyeux.

Ce sel se détruit peu à peu au contact de l'air. Avec l'ammoniaque, l'aniline, il donne de véritables urées composées. Le stanno-triéthyle étant substitué à un équivalent d'hydrogène de l'urée, on a $C^2H^3[(C^4H^5)^3Sn^2]Az^2O^2$. Cette urée donne comme l'urée normale des sels parfaitement définis, l'oxalate se sépare en beaux prismes incolores volumineux de sa dissolution alcoolique.

Sulfocyanate de stanno-triéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2.C^2AzS^2$. Ce sel est obtenu en faisant réagir, en présence d'alcool, l'iodure de stanno-triéthyle et le sulfocyanate d'argent. Par évaporation de la solution alcoolique on a une masse sirupeuse qui se concrète peu à peu en prismes incolores.

Oxalate de stanno-triéthyle $[(C^4H^5)^3Sn^2]^2C^4O^8 + H^2O^2$. L'acide oxalique est dissous dans l'alcool faible. L'oxyde ajouté à cette solution se combine à l'acide surtout lorsqu'on chauffe. Par évaporation de la liqueur il se dépose de beaux prismes incolores et transparents qui sont doués d'un grand éclat.

Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, surtout à chaud. La chaleur les décompose.

Prismes brillants, cristallisant avec une molécule d'eau.

Tartrate de stanno-triéthyle. L'acide tartrique donne deux sels qui ont été préparés par Kulmitz, et qui chacun cristallisent avec 1 molécule d'eau.

Le sel neutre $C^8H^4[(C^4H^5)^3Sn^2]^2O^{12}$ est cristallisé en cubes.

Le sel acide $C^8H^5[(C^4H^5)^3Sn^2]O^{12}$ est en cristaux rhombiques solubles dans l'eau, et très solubles dans l'alcool.

Dérivés sulfurés.

Sulfure de stanno-triéthyle $[(C^4H^5)^3Sn^2]^2S^2$, en atomes $\begin{matrix}(C^2H^5)^3Sn' \\ (C^2H^5)^3Sn'\end{matrix}\Big\rangle S$. Ce corps est comparable à l'oxyde.

C'est une huile pesante qui se forme en traitant le sulfhydrate de stanno-triéthyle par autant d'oxyde de stanno-triéthyle qu'il en contient :

$$(C^4H^5)^3Sn^2S.HS. + (C^4H^5)^3Sn^2OHO. = [C^4H^5)^3Sn^2]^2S^2 + H^2O^2.$$

Sulfhydrate de sulfure de stanno-triéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2S.HS.$

En atomes $(C^2H^5)^3Sn'—S—H$. On sature d'hydrogène sulfuré une solution alcoolique d'hydrate :

$$(C^4H^5)^3Sn^2O.HO + H^2S^2 = (C^4H^5)^3Sn^2S.HS. + H^2O^2.$$

On évapore et il reste des aiguilles incolores, à odeur fétide.

COMPOSÉ TÉTRÉTHYLÉ.

STANNO-TÉTRÉTHYLE.

Formules $\begin{cases} \text{Équiv. . . . .} & (C^4H^5)^4Sn^2 \\ \text{Atom. . . . .} & (C^2H^5)^4Sn. \end{cases}$

Syn. : Tétréthylure d'étain. — Éthide stannique.

Ce composé, qui a aussi été qualifié anciennement de distannéthyle, existe à l'état libre. Il est comparable au chlorure stannique Sn^2Cl^4 et représente le terme de saturation.

Formation. — Il se produit : 1° En même temps que le stanno-diéthyle et le stanno-triéthyle quand on fait réagir sur l'éther éthyliodhydrique l'alliage d'étain et de sodium, riche en sodium. On a vu, à propos de ces radicaux, les conditions de séparation ; mais le stanno-tétréthyle ainsi préparé n'est pas pur.

2° Lorsqu'on distille du stanno-diéthyle.

3° Quand on ajoute peu à peu de l'iodure de stannéthyle à un excès de zinc-éthyle en solution dans l'éther :

$$(C^4H^5)^2Sn^2I^2 + (C^4H^5Zn)^2 = 2ZnI + (C^4H^5)^4Sn^2.$$

4° Par action du chlore stanneux sur le zinc éthyle :

$$2Sn^2Cl^2 + 4[C^4H^5Zn]^2 = (C^4H^5)^4Sn^2 + Sn^2 + 4[C^4H^5Zn^2,Cl].$$

Préparation. — Lorsqu'on le prépare par le troisième procédé de formation indiqué ici, on prend la précaution de refroidir. On distille, en recueillant ce qui passe de 180° à 200°; le produit obtenu est lavé à l'acide acétique, desséché sur le chlorure de calcium. On distille alors, et la plus grande partie du produit passe à 181°.

Si l'on a recours au quatrième procédé, le chlorure de zinc fondu est introduit peu à peu dans un ballon froid contenant le zinc éthyle jusqu'à ce que le zinc éthyle ne fume plus à l'air.

On distille le produit de la réaction, on ajoute de l'eau au liquide distillé pour décomposer l'excès de zinc éthyle, puis de l'acide sulfurique étendu. Le stanno-tétréthyle se réunit en une couche huileuse dense qu'on sépare.

Propriétés. — Ce radical est un liquide incolore et limpide, à peine odorant. Il reste liquide à — 13°, et se volatilise à 181°. — La densité du liquide est à 23° égale à 1,187. On a trouvé que la densité de vapeur est 115,8 (la densité théorique est 117). Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, inflammable en produisant de l'oxyde d'étain sous forme de fumées blanches. Comme il représente le terme de saturation de l'étain, il ne donne point de produits d'addition directe, ne s'unit intégralement ni au chlore, ni aux hydracides; l'iode et le brome le décomposent pour former un éther iodhydrique et bromhydrique en même temps qu'un iodure et qu'un bromure de stannotriéthyle :

$$(C^4H^5)^4Sn^2 + I^2 = C^4H^5I + (C^4H^5)^3Sn^2I.$$

Puis il se forme de l'iodure de stanno-diéthyle et de l'éther iodhydrique :

$$(C^4H^5)^3Sn^2I + I^2 = C^4H^5I + (C^4H^5)^2Sn^2I^2.$$

Et enfin de l'éther iodhydrique et de l'iodure d'étain :

$$(C^4H^5)^2Sn^2I^2 + 2I^2 = 2C^4H^5I + Sn^2I^4.$$

L'acide chlorhydrique le décompose à chaud en donnant de l'hydrure d'éthylène et du chlorure de stanno-triéthyle :

$$(C^4H^5)^4Sn^2 + HCl = C^4H^6 + (C^4H^5)^3Sn^2Cl.$$

La réaction peut aller plus loin; il se forme, par décomposition du chlorure de stanno-triéthyle, du chlorure de stannéthyle et de l'hydrure d'éthylène :

$$(C^4H^5)^3Sn^2Cl + HCl = C^4H^6 + (C^4H^5)^2Sn^2Cl^2.$$

Les autres acides concentrés agissent de même.

Certains chlorures agissent comme l'acide chlorhydrique : ainsi le bichlorure d'étain transforme le stanno-tétréthyle en chlorure de stanno-triéthyle et en chlorure de stannéthyle (Cahours) :

$$3[(C^4H^5)^4Sn^2] + 2SnCl^2 = \{(C^4H^5)^3Sn^2Cl\}$$
$$(C^4H^5)^4Sn^2 + 2SnCl^2 = 2[(C^4H^5)^2Sn^2Cl^2].$$

Ce corps présente une stabilité remarquable, car à 180° il résiste à l'action de l'aluminium, du sodium et du magnésium ; à la température ordinaire il n'est point modifié par l'oxygène, le bioxyde d'azote, l'hydrogène sulfuré, le gaz carbonique, l'ammoniaque et le cyanogène.

Le gaz sulfureux s'y combine mais très lentement ; au bout de quelque semaines il y a formation d'un produit cristallisé qui est du sulfate de stanno-triéthyle. Vraisemblablement la réaction s'accompagne d'une fixation de l'oxygène de l'air (Frankland, Lawrance).

Les composés formés sont $[(C^4H^5)^3Sn^2]^2S^2O^8$ et $(C^4H^5)S^2O^6,(C^4H^5)^3Sn^2$.

Soit un éther éthyltristannéthyle sulfureux, c'est-à-dire de l'acide éthylsulfureux $C^4H^4(S^2O^4,H^2O^2)$ dans lequel il est remplacé par le composé stanné, ce qui donne $C^4H^4(S^2O^4,H(C^4H^5)^3Sn^2,O^2)$.

Ces composés éthylés ne sont point les seuls qui aient été décrits. MM. Lœwig, Strecker, Hodgkinson et Matthews en indiquent d'autres, tels que

$$(C^4H^5)^2Sn^2I^2,3(C^4H^5)^2O^2Sn^2 — (C^4H^5)^3O^2Sn^6S^2O^8 — C^{10}H^{15}O^4Sn^2.$$

Nous renvoyons le lecteur aux mémoires originaux (*Jahresb*, 1852-577. *Ann. der Chem. u. Ph.*, t. CXXIII, 365. *Bericht*, t. IX, 16,86).

A côté des combinaisons éthylées de l'étain il en existe d'autres, saturées comme le stanno-tétréthyle, et ne différant de ce corps que par une substitution d'un autre résidu alcoolique à l'éthyle.

On peut en imaginer un nombre aussi grand que le nombre des combinaisons possibles des différents radicaux alcooliques avec l'étain, la seule condition essentielle étant que ce nombre de radicaux soit égal à quatre, les quatre radicaux pouvant être différents.

Parmi les combinaisons de ce genre, nous ne parlerons ici que des combinaisons éthylées et méthylées à la fois, ces combinaisons étant du reste celles dont l'étude a été faite avec le plus de soin.

Parmi ces combinaisons du type Sn^2X^4 on peut avoir :

Un stanno-triéthyle-méthyle.

Un stanno-diéthyle-diméthyle.

Un stanno-triméthyle-éthyle.

STANNO-MÉTHYLE-TRIÉTHYLE.

Formules { Équiv . . . . $(C^2H^3)(C^4H^5)^3Sn^2$
Atom. . . . . $(CH^3)(C^2H^5)^3Sn$.

Formation. — Le stanno-triéthyle-méthyle, s'obtient par action du zinc méthyle sur l'iodure de stanno-triéthyle :

$$2[(C^4H^5)^3Sn^2I] + (C^2H^3Zn)^2 = 2ZnI + 2[(C^4H^5)^3(C^2H^3)Sn^2].$$

Préparation. — Le contact des deux corps détermine une élévation de tempé-

rature assez considérable, qui nécessite d'effectuer le mélange avec précaution et de maintenir le zinc méthyle en excès. La réaction terminée, on traite par de l'eau faiblement accidulée. Le stanno-triéthyle-méthyle se sépare. Il est lavé à l'eau et séché sur du chlorure de calcium fondu.

Propriétés. — C'est une huile incolore à odeur faiblement éthérée, bouillant à 162°-163°, décomposable par l'iode qui s'empare du méthyle en formant des iodures de méthyle et de stanno-triéthyle (Cahours) :

$$(C^4H^5)^3(C^2H^3)Sn^2 + I^2 = C^2H^3I + (C^4H^5)^3Sn^2I.$$

Bien que la densité de vapeur n'ait point été déterminée par M. Cahours, la formule $(C^4H^5)^3(C^2H^3)Sn^2$ doit répondre à 4 volumes.

STANNO-DIÉTHYLE-DIMÉTHYLE.

Formules { Équiv . . . . $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2Sn^2$
{ Atom. . . . . $(CH^3)^2(CH^5)^2Sn$.

Formation. — Le stanno-diéthyle-diméthyle est obtenu :

1° En faisant agir le zinc méthyle en excès sur l'iodure de stannéthyle :

$$(C^4H^5)^2Sn^2I^2 + (C^2H^3Zn)^2 = 2ZnI + (C^4H^5)^2(C^2H^3)^2Sn^2.$$

2° En faisant agir le zinc éthyle sur l'iodure de stannméthyle :

$$(C^2H^3)^2Sn^2I^2 + (C^4H^5Zn)^2 = 2ZnI + (C^4H^5)^2(C^2H^3)^2Sn^2 :$$

On obtient deux produits identiques.

Propriétés. — Le stanno-diéthyle-diméthyle est un liquide doué d'une odeur éthérée, qui même à — 13° reste liquide et bout à 144°-146° (à 175° d'après Morgunoff). Sa densité est égale à 19° à 1,2319 (à 1,2605 Morgunoff). La densité de vapeur est 98,7, la densité théorique étant 103.

L'iode lui enlève le méthyle conformément à la formule :

$$(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2Sn^2 + 2I^2 = 2C^2H^3I + (C^4H^5)^2Sn^2I^2.$$

Cependant, dans cette réaction de l'iode, Frankland a constaté la formation d'un iodure de formule $(C^4H^5)^4Sn^4I^2$. Ce même iodure a été décrit aussi par MM. Cahours et Riche. Les propriétés sont les suivantes : liquide huileux irritant, restant liquide à — 13°, de densité 2,0329, bouillant à 208°, se décomposant à 150°.

Pour établir d'une façon bien certaine la nature de cet iodure un terme important manque, c'est la densité de vapeur ; mais elle n'a pu être prise, ce corps se décomposant à 150°.

STANNO-TRIMÉTHYLE ÉTHYLE.

Formules { Équiv . . . . $(C^2H^3)^3(C^4H^5)Sn^2$
Formules { Atom. . . . . $(CH^3)^3(C^2H^5)Sn$.

Formation. — Le stanno-triméthyle éthyle résulte de l'action du zinc éthyle sur l'iodure de stanno-triméthyle :

$$(C^4H^5Zn)^2 + 2[(C^2H^3)^3Sn^2I] = 2ZnI + 2[(C^2H^3)^3(C^4H^5)Sn^2].$$

Préparation. — On introduit le zinc éthyle dans un tube de verre fermé à un bout et on y fait arriver goutte à goutte de l'iodure de stanno-triméthyle, le mélange s'échauffe et doit être refroidi. On arrête l'addition du stanno-triméthyle avant que tout le zinc éthyle ait disparu ; on ajoute de l'acide acétique pour dissoudre l'oxyde de zinc qui prend naissance. Il se sépare alors une huile pesante, qu'on lave à l'eau et qu'on dessèche sur du chlorure de calcium fondu.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, d'une densité égale à 1,243, à odeur éthérée et piquante bouillant à 125°-128°. La densité de vapeur est égale à 97.

L'iode le décompose en éther éthyliodhydrique et l'iodure de stanno-triméthyle (Cahours) :

$$(C^2H^3)^3(C^4H^5)Sn^2 + I^2 = C^4H^5I + (C^2H^3)^3Sn^2I.$$

DÉRIVÉS PROPYLIQUES.

STANNO-PROPYLES.

Les composés stanno-propyliques ont été étudiés d'abord par M. Cahours, puis par MM. Cahours et Demarçay.

Composés stanno-propylés.

Conditions de formation. — M. Cahours a obtenu un iodure de stanno-propyle en faisant agir l'iodure de propyle soit sur des feuilles minces d'étain, soit sur un alliage d'étain et de sodium contenant 5 à 6 0/0 de ce dernier métal.

Le procédé opératoire est le suivant : On laisse les matières en contact 4 ou 5 jours et on chauffe les tubes au bain-marie environ 7 ou 8 heures.

Le produit obtenu, additionné d'ammoniaque, abandonne un corps amorphe qui, après des lavages répétés, présente des propriétés comparables à celle de l'oxyde de distannéthyle. Il est soluble, à chaud et avec facilité, dans l'acide chlorhydrique en donnant un chlorure bien cristallisé.

Traité par la potasse dans une cornue, il donne une petite quantité d'un corps

volatil, cristallisable par refroidissement, en même temps qu'il reste dans la cornue une quantité beaucoup plus considérable d'une substance amorphe donnant un chlorure cristallisé.

Le produit liquide obtenu par distillation, produit qui après refroidissement cristallise, est un mélange de diiodure de distannpropyle et d'iodure de tristannpropyle, séparables mais incomplètement en mettant à part les premiers et les derniers produits de distillation.

On obtient donc par action de l'étain sur l'éther propyliodhydrique un mélange d'*iodure de stanno-propyle* et d'*iodure de stanno-tripropyle*.

Ce dernier iodure peut être préparé pur en faisant agir l'iodure de propyle sur un alliage d'étain renfermant environ 10 0/0 de métal alcalin. Le contact des matières dégage immédiatement beaucoup de chaleur ; après une chauffe de quelques heures, au réfrigérant ascendant, on obtient une masse solide brune imprégnée d'un liquide brun.

On épuise par l'éther ; ce dissolvant est chassé et l'on recueille ensuite l'iodure de stanno-tripropyle.

Ce corps obtenu presque pur par ce procédé bout à 262°-264°.

La potasse le décompose totalement à la distillation et en dégage un oxyde qui présente une ressemblance parfaite avec l'oxyde de stanno-triéthyle.

Il donne des acétate, formiate, butyrate et sulfate parfaitement cristallisables. Mais ces dérivés propyliques présentent certaines propriétés dont il est difficile de se rendre compte : ainsi, le diiodure de stannéthyle présente une fusibilité moindre que le diiodure de stanméthyle, tandis que le diiodure de stannpropyle est liquide à la température de 10° et conserve cet état même à — 20°, le diiodure de stanno-propyle est le liquide et son chlorure est solide et fusible seulement à 80°.

On peut donc résumer les conditions de formation du stanno-dipropyle et du stanno-tripropyle en disant que : En faisant agir l'éther propyliodhydrique sur de l'étain pur, on obtient le diiodure de stannpropyle ; en remplaçant l'étain par un alliage à 10 0/0 de sodium, il se forme de l'iodure de stanno-tripropyle. Enfin l'emploi d'un alliage moins riche en sodium fournit un mélange des deux iodures précédents, dont la séparation est presque impossible, vu la faible différence de leurs températures d'ébullition.

Lorsqu'on opère la séparation par distillation, on constate que l'iodure de stanno-propyle se décompose en iodure d'étain et autres produits :

$$(C^6H^7)^2Sn^2I^2 = Sn^2I^2 + C^6H^6 + C^6H^8.$$

On doit donc, si l'on veut obtenir l'iodure de stanno-propyle, se garder de soumettre le produit de la réaction de l'iodure de propyle sur l'étain à la distillation, celle-ci amenant la décomposition d'une notable quantité d'iodure de stanno-propyle.

Ce fait n'est point propre uniquement à l'iodure de stanno-propyle, car l'iodure de stannéthyle éprouve la même décomposition, avec dégagement d'éthylène et très probablement d'hydrure d'éthylène, environ la moitié seulement des gaz étant absorbée par le brome avec formation de bromure d'éthylène.

IODURE DE STANNO-PROPYLE.

Formules { Équiv . . . . $(C^6H^7)^2Sn^2I^2$
Atom. . . . . $(C^3H^7)^2SnI$.

Formation. — L'iodure de stanno-dipropyle se forme dans la réaction de l'étain sur l'éther propyliodhydrique.

On vient de voir quelles sont les conditions de la réaction.

Propriétés. — Ce corps est un liquide incolore, très réfringent, bouillant lorsqu'il est pur entre 270° et 273°.

L'iodure de stanno-tripropyle réagit à froid sur le zinc propyle; la réaction est complète au bain-marie au bout de quelques heures, il se forme du stanno-tétrapropyle $(C^6H^7)^4Sn^2$:

$$2[(C^6H^7)^3Sn^2I] + (C^6H^7Zn)^2 = 2ZnI + 2[(C^6H^7)^4Sn^2].$$

La potasse ou l'ammoniaque en séparent de l'oxyde de stanno-dipropyle :

$$(C^6H^7)^2Sn^2I^2 + 2KHO^2 = 2KI + (C^6H^7)^2Sn^2O^2 + H^2O^2.$$

Cet oxyde traité par l'acide chlorhydrique donne un chlorure:

$$(C^6H^7)^2Sn^2O^2 + 2HCl = (C^6H^7)^2Sn^2Cl^2 + H^2O^2.$$

L'*oxyde de stanno-dipropyle*, obtenu par décomposition de l'iodure, est une substance blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ce n'est qu'après purification par de nombreux lavages qu'on l'obtient pur.

Le *chlorure* obtenu par action de l'acide chlorhydrique est fusible à 80°-81°.

L'*acide bromhydrique* agit comme l'acide chlorhydrique :

$$(C^6H^7)^2Sn^2O^2 + 2HBr = (C^6H^7)^2Sn^2Br^2 + H^2O^2.$$

L'*acide fluorhydrique* le dissout à chaud et par refroidissement abandonne des lamelles cristallines.

L'*acide sulfurique* le dissout à chaud; par refroidissement, des cristaux prismatiques transparents se séparent.

Le sel résultant de l'action de l'*acide azotique* cristallise au contraire difficilement.

Un excès d'*acide acétique* le transforme à une douce chaleur en une huile pesante, susceptible de rester longtemps en cet état, mais qui par addition d'eau abandonne de fines aiguilles qui, reprises par l'alcool, sont transformées en beaux prismes déliés.

L'*acide formique* agit de même.

L'*acide oxalique* précipite en blanc les solutions des sels de stanno-propyle.

L'*acide tartrique* donne des sels cristallisés.

IODURE DE STANNO-TRIPROPYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^6H^7)^3Sn^2I$
Atom. . . . . $(C^3H^7)^3SnI$.

Formation. — Si à l'étain on substitue un alliage étain et sodium à 10 0/0, on constate que l'iodure de propyle agit violemment sur cet alliage.

On obtient de l'*iodure de tristannpropyle.*

Préparation. — Avec un alliage d'étain et de sodium à 10 pour 100 de sodium, en versant peu à peu l'iodure de propyle sur cet alliage pulvérisé, on constate une élévation de chaleur si forte qu'on est obligé de refroidir. On termine en chauffant quelques heures au réfrigérant ascendant. Il se forme alors de l'*iodure de tristanno-propyle* qu'on purifie en traitant le produit brut par l'éther, chassant l'éther, et distillant le résidu.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, mobile, bouillant à 269°-270° et possédant une odeur pénétrante.

La densité est 1,692 à 16°.

Ce produit, distillé avec de la potasse caustique, fournit un corps volatil, cristallisable et très alcalin, l'hydrate de tristannopropyle $Sn^2(C^6H^7)^3O.HO$, fusible vers 22°, et complètement liquide à 30°.

Le tristannopropyle donne des sels par combinaison avec les acides minéraux ou organiques.

Nous n'en indiquons que quelques-uns :

Le *chlorure* $(C^6H^7)^3Sn^2Cl$ est un liquide incolore, très mobile, à odeur pénétrante.

Le *bromure* $(C^6H^7)^3Sn^2Br$ est analogue.

L'*acétate* cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool.

L'action du cyanure d'argent sur l'iodure de tristanno-propyle mérite d'être rapportée : Dans une cornue, sous l'influence d'une douce chaleur, il y a simultanément production d'un liquide qui par refroidissement cristallise et est volatilisable avec production d'une odeur qui rappelle celle des carbylamines : en tubes scellés et en solution alcoolique, on obtient sous forme de petits cristaux une combinaison de cyanure d'argent et de cyanure organo-métallique.

STANNO-TÉTRAPROPYLE.

Form. { Éq. $(C^6H^7)^4Sn^2$
{ At. $(C^3H^7)^4Sn$.

Formation. — Il est obtenu par action réciproque du zinc propyle et de l'iodure de stanno-tripropyle. Après réaction il est séparé par addition de potasse.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, à odeur éthérée et piquante, bouillant à 222°-225°.

La densité à 14° = 1,179.

Les acides *sulfurique* et *azotique* l'attaquent vivement, à une douce chaleur, en donnant des produits cristallisés qui ne sauraient être des sels de stanno-tétrapropyle, puisque ce composé n'est point susceptible de donner des produits d'addition directe; les sels obtenus sont sans doute des sels de stanno-tripropyle.

STANNO-ISOPROPYLES.

On remplace, pour obtenir ces composés, l'éther propyliodhydrique par l'éther isopropyliodhydrique.

IODURE DE STANNO-ISOPROPYLE.

Form. { Éq. $(C^6H^7)^2Sn^2I^2$
{ At. $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right>CH\Big)^2SnI^2$.

L'éther isopropyliodhydrique, chauffé plusieurs jours au bain-marie en tubes scellés avec des feuilles d'étain, donne un iodure de stannisopropyle, distillable lorsqu'il est pur à 265°-268° et de formule $Sn^2(C^6H^7)^2I^2$.

Il y a, en même temps que ce corps se produit, formation d'un peu d'iodure de tristannisopropyle.

L'ammoniaque et la potasse mettent en liberté l'*oxyde de stannisopropyle*, matière amorphe d'un beau blanc.

Cet oxyde donne avec l'acide chlorhydrique un *chlorure* bien cristallisé, fusible entre 56°,5 et 57°,5, c'est-à-dire plus bas que le composé propylique.

Le composé *fluorhydrique*, également cristallisé, est fusible à 120°-125°.

IODURE DE STANNO-TRIISOPOPYLE.

$$\text{Form.}\begin{cases}\text{Éq. } (C^6H^7)^3Sn^2I \\ \text{At.}\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH\right)^3SnI.\end{cases}$$

L'étain étant remplacé par l'alliage à 10 pour 100 de sodium, l'addition d'iodure d'isopropyle ne détermine pas d'élévation de température; mais en maintenant un certain nombre d'heures au bain-marie, il y a formation d'iodure de stanno-trisopropyle.

C'est un liquide à peine coloré en jaune, très mobile et bouillant à 256°-258° (l'iodure de stanno-tripropyle bout à 260°-262°).

L'*oxyde hydraté*, obtenu par action de la potasse, est un liquide huileux de formule $Sn^2(C^6H^7)^3O.HO$. Il donne avec différents acides des sels cristallisables.

Les dérivés isopropyliques de l'étain présentent une fusibilité et une volatilité plus grandes que les dérivés propyliques de l'étain.

C'est là un fait intéressant et qu'il importe de rapprocher de ceux constatés dans l'examen des différents composés propyliques et isopropyliques.

L'étude des dérivés propyliques de l'étain, aussi bien que celle des stannbutyles et des stannamyles a conduit MM. Cahours et Demarçay à constater que ces corps présentent les analogies les plus étroites avec les dérivés méthylés et éthylés de ce métal.

Mais, de plus, en se reportant aux composés stanno-méthylés ou éthylés, on constate qu'ils possèdent une odeur vive et forte, comparable, pour certains d'entre eux, à celle de l'essence de moutarde. Cette propriété est moins marquée dans les composés éthylés que dans les composés méthylés. En poursuivant l'étude des dérivés organo-métalliques de l'étain, on arrive ensuite aux composés propyliques, butyliques et amyliques, et l'odeur des produits obtenus devient de moins en moins sensible; en même temps la stabilité des composés devient moindre. La remarque de ces faits a conduit MM. Cahours et Demarçay à tirer de l'étude des stanno-propyles et surtout des stannbutyles et des stannamyles, les conclusions suivantes :

« A mesure qu'on marche des dérivés méthylés de l'étain vers les dérivés amylés, on voit la stabilité de ces produits décroître d'une manière très appréciable en même temps que leur odeur, surtout en ce qui concerne ceux de la forme Sn^2R^3X, devient de moins en moins irritante. »

DÉRIVÉS BUTYLIQUES.

Les conditions de formation des composés stanno-butyliques sont les mêmes que celles des composés propyliques.

Nous nous contenterons de dire seulement quelques mots de l'iodure de stanno-triisobutyle.

L'*iodure de stanno-triisobutyle* { En équiv. $(C^8H^9)^3Sn^2I$; En atomes $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH-CH^2\right)^3Sn^2I$,

est obtenu par action de l'éther isobutyliodhydrique sur l'étain.

Il bout à 292°-293° ; son poids spécifique est 1,540 à 15° (Cahours).

DÉRIVÉS AMYLIQUES.

Les combinaisons de l'étain avec le radical amyle ont été étudiées par Grimm, mais l'étude de ces corps est loin d'avoir donné des résultats aussi précis que celle des stanméthyles et des stannéthyles.

Le procédé de formation est le même que celui des composés méthylés ou éthylés : on traite dans un ballon un alliage d'étain et de sodium par l'éther amyliodhydrique. La réaction qui se manifeste est énergique et l'éther amyliodhydrique en excès distille. On bouche le vase où la réaction a été faite, et on laisse refroidir ; les produits de plusieurs opérations sont réunis et la masse pulvérulente et jaune qui résulte de la réaction est épuisée par l'éther. Grimm admet dans la solution éthérée l'existence des radicaux suivants :

$(C^{10}H^{11})Sn$ stannamyle,

$(C^{10}H^{11})Sn^2$ bistannamyle,

$(C^{10}H^{11})^2Sn^2$,

$(C^{10}H^{11})^3Sn^2$ méth-stannamyle,

$(C^{10}H^{11})^4Sn^2$ méth-stannbiamyle.

Les composés obtenus sont en réalité des dérivés stanno-isoamyliques qui en atomes seraient écrits :

$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH-CH^2-CH^2\right)^2Sn''$$
$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH-CH^2-CH^2\right)^4Sn'$$
$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH-CH^2-CH^2\right)^4Sn^{2''}$$
$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH-CH^2-CH^2\right)^3Sn'$$
$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH-CH^2-CH^2\right)^4Sn$$

Ces corps sont onctueux, non distillables, insolubles dans l'eau, fort solubles dans l'alcool et d'autant plus solubles qu'ils contiennent moins d'étain.

Ils sont oxydables, et se combinent à l'iode et au brome.

Les oxydes de ces différents radicaux donnent des sels dont l'ammoniaque sépare l'oxyde.

Les solutions d'oxyde ont une réaction fortement alcaline. La séparation de ces différents radicaux est basée sur la différence de solubilité de ces oxydes et de leurs sels ; mais cette séparation donne des résultats imparfaits.

Le *stannamyle* $(C^{10}H^{11})^2Sn^2$, en atomes $(C^5H^{11})^2Sn$, ou *stannosamyle*, donne un *oxyde* $(C^{10}H^{11})^2Sn^2O^2$, qui est une poudre blanche presque insoluble dans l'éther.

Le *chlorure* $(C^{10}H^{11})^2Sn^2Cl^2$ est un corps huileux; au-dessous de zéro à — 4° ou — 5°, il cristallise.

Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, possède une faible odeur de camphre et brûle avec une flamme brillante, verte sur les bords.

Le *sulfate* $(C^{10}H^{11})^2Sn^2O^2.S^2O^6$ est une poudre amorphe et blanche, insoluble dans l'eau et dans l'éther pur, soluble dans l'alcool.

Le *bistannamyle* $C^{10}H^{11}Sn^2$, en atomes $(C^5H^{11})Sn$ ou *stanno-monamyle*, donne un oxyde $(C^{10}H^{11}Sn^2)^2O^2$ ou $\begin{matrix}(C^5H^{11})-Sn \\ (C^5H^{11})-Sn\end{matrix}\rangle O$.

Le *chlorure* $C^{10}H^{11}Sn^2Cl$ est un sel en masses transparentes ressemblant à la térébenthine.

Le composé $(C^{10}H^{11})^4Sn^4$, qualifié de *méthylène stannamyle*, devrait plutôt être qualifié d'*éthylène stannamyle* en comparant la formule $(C^{10}H^{11})^4Sn^4$ à H^4C^4.

Il donne un chlorure cristallisé en prismes fusibles à 70° de la formule $(C^{10}H^{11})^4Sn^4Cl^2$, en atomes $(C^5H^{11})^4Sn^{2''}Cl^2$.

Le *sulfate* $(C^{10}H^{11})^4Sn^4,O^2.S^2O^6$ est un sel incristallisable.

Le *méth-stannamyle* $(C^{10}H^{11})^3Sn^2$ ne donne point de dérivés cristallisés. L'*oxyde* $[(C^{10}H^{11})^3Sn^2]^2O^2$ est un liquide huileux épais.

Le *chlorure* $(C^{10}H^{11})^3Sn^2.Cl$ est aussi un composé huileux et insoluble dans l'eau.

Le *sulfate* $[(C^{10}H^{11})^3Sn^2]^2O^2.S^2O^6$ est amorphe.

Le *méth-stann-biamyle* $(C^{10}H^{11})^4Sn^2$, ou *stannicamyle*, est un liquide incolore et huileux, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'*oxyde* $[(C^{10}H^{11})^4Sn^2]^2O^2$, d'après Grimm, est une huile mobile à odeur de jasmin.

Le même chimiste admet pour le *chlorure* la formule $(C^{10}H^{11})^4Sn^2Cl$; c'est un liquide huileux; l'iodure serait $(C^{10}H^{11})^4Sn^2I$: c'est un liquide cristallisable à basse température.

D'après ce que nous savons des propriétés de l'étain, ces formules ne sont pas admissibles; ces corps sont peut-être des composés éthérés.

DÉRIVÉS PHÉNYLÉS DE L'ÉTAIN.

Les combinaisons phénylées de l'étain ont été étudiées par B. Aronheim.

Lorsqu'on fait agir le tétrachlorure d'étain sur la benzine, il se produit du diphényle et du chlorure stanneux. Cette réaction, qu'on a appliquée dans le but d'obtenir un dérivé phénylé de l'étain, ne donne donc point le résultat cherché. Mais on obtient du chlorure de stanno-diphényle en traitant le mercure diphényle par le tétrachlorure d'étain.

COMPOSÉS DIPHÉNYLÉS.

STANNO-DIPHÉNYLE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } (C^{12}H^5)^2Sn^2 \\ \text{At. } (C^6H^5)^2Sn''. \end{cases}$$

Dérivés chlorés, bromés et iodés.

CHLORURE DE STANNO-DIPHÉNYLE.

Formation. — Le chlorure de stanno-diphényle $(C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2$ se forme en faisant réagir le mercure diphényle sur le perchlorure d'étain :

$$Sn^2Cl^4 + 2(C^{12}H^5Hg)^2 = (C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + 2[Hg^2C^{12}H^5Cl].$$

Préparation. — On introduit dans un ballon de un litre, muni d'un réfrigérant ascendant, 150 grammes de mercure diphényle et le même poids de chlorure stannique, on recouvre le mélange avec de la ligroïne (bouillant de 80° à 100°).

On fait bouillir le mélange au bain de paraffine. Le mercure phényle s'agglomère d'abord; mais en maintenant l'ébullition, au bout de 8 heures environ, il est réduit en une poudre grise. Le liquide est alors coloré en brun. Après 12 heures de chauffe l'opération est terminée.

L'auteur du procédé, M. Aronheim, recommande de terminer le tube réfrigérant par un tube à chlorure de calcium pour éviter l'entrée de l'humidité dans l'appareil.

La réaction terminée, on laisse refroidir, on filtre rapidement et on lave le dépôt avec de la ligroïne jusqu'à ce qu'elle passe incolore.

On sépare, à une température qui ne doit pas dépasser 150°-160°, la ligroïne et l'excès de chlorure stannique, et l'on verse le résidu, environ 250 centimètres cubes, dans un égal volume d'eau, en agitant et en refroidissant.

La ligroïne se sépare entraînant un peu de chlorure de mercure phényle ; la partie aqueuse renferme de l'acide chlorhydrique, du chlorure d'étain et le chlorure de stanno-diphényle.

On chauffe cette solution à 85°-90°, et il se sépare une huile lourde qui au bout de 1/4 d'heure environ se recouvre d'une couche blanche. On isole l'huile qui, par refroidissement, donne de beaux prismes blancs et brillants qui sont le chlorure de stanno-diphényle.

La solution aqueuse, chauffée davantage, abandonne d'autres produits sur lesquels nous reviendrons après avoir donné les propriétés du chlorure de stanno-diphényle.

Propriétés. — Le chlorure de stanno-diphényle est solide, il cristallise en prismes anorthiques fusibles à 42°.

Il distille en se décomposant partiellement à 333°-337° ; il est peu soluble dans l'eau, qui le décompose en partie, tandis que l'eau additionnée d'acide chlorhydrique n'amène aucune décomposition. Aisément soluble dans l'alcool et la ligroïne, il l'est en toutes proportions dans l'éther.

C'est avec la ligroïne qu'on obtient les plus beaux cristaux. Ces cristaux sont volumineux, brillants, et ne conservent leur éclat adamantin que soustraits à l'action de l'air.

M. Arzruni en a déterminé la forme :

Type anorthique : faces principales h^1g^1p.

Angles $h^1g^1 = 87°45'$, $h^1p = 77°14'$, $g^1p = 62°55'$.

Rapport des axes $= 0,5877 : 1 : 1,0666$.

Angles des axes $\alpha = 62°47'$ $\beta = 76°48'$ $\gamma = 94°3'$.

La chaleur transforme la solution aqueuse de chlorure de stanno-diphényle en *hydroxychlorure*,

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + H^2O^2 = HCl + (C^{12}H^5)^2Sn^2ClO.HO.$$

Cette formule montre pourquoi la solution aqueuse non chauffée ne se décompose que partiellement, l'acide chlorhydrique formé arrêtant la décomposition.

L'ammoniaque le transforme en *oxyde de stanno-diphényle*,

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + 2AzH^4O = 2AzH^4Cl + (C^{12}H^5)^2Sn^2O^2.$$

Cet oxyde se sépare sous forme de précipité caillebotté.

L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique déplacent la moitié du chlore :

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + HBr = HCl + (C^{12}H^5)^2Sn^2BrCl$$
$$(C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + HI = HCl + (C^{12}H^5)^2Sn^2ICl.$$

Les acides concentrés le décomposent, en abandonnant leur hydrogène au groupement phényle, et en formant un sel d'étain :

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + 2HCl = Sn^2Cl^4 + 2C^{12}H^6.$$

Le liquide qui, chauffé à 85-90°, a abandonné le chlorure de stanno-diphényle, étant chauffé davantage abandonne une poudre blanche, gluante, qui contient trois produits différents. Ces trois produits se déposant successivement sont facilement séparables.

Le premier, fusible à 175°, est un mélange de chlorure et d'hydroxychlorure de stanno-diphényle.

Le second, fusible de 175 à 187°, contient principalement de l'hydroxychlorure.

Le troisième, infusible, renferme de l'oxychlorure de stanno-diphényle, de l'oxyde de stanno-diphényle et de l'oxyde stannique.

Hydroxychlorure de stanno-diphényle $(C^{12}H^5)^2Sn^2ClO^2H$, en atomes $(C^6H^5)^2,SnCl,OH$.

Formation. — Cet oxychlorure résulte, comme il a été dit plus haut, de l'action de l'eau sous l'influence de la chaleur, sur le chlorure :

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + H^2O^2 = HCl + (C^{12}H^5)^2Sn^2ClO^2H.$$

Propriétés. — C'est une poudre amorphe, fusible à 187°, insoluble dans les dissolvants du chlorure, insoluble dans les acides ou les alcalis étendus.

Chauffé au-dessus de 187°, il donne $C^{12}H^5.C^{12}H^5 = C^{24}H^{10}$ du diphényle.

L'acide chlorhydrique concentré le transforme en chlorure,

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2ClO^2H + HCl = H^2O^2 + (C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2,$$

par une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance. Les acides bromhydrique et iodhydrique concentrés donnent des combinaisons mixtes :

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2ClO^2H + HBr = H^2O^2 + (C^{12}H^5)^2Sn^2ClBr.$$
$$(C^{12}H^5)^2Sn^2ClO^2H + HI = H^2O^2 + (C^{12}H^5)^2Sn^2ClI.$$

Les acides azotique et sulfurique le décomposent complètement. L'acide azoteux permet de passer des dérivés diphénylés aux dérivés triphénylés.

Les acides fluorhydrique sulfhydrique et carbonique n'exercent aucune action.

Oxyde de stanno-diphényle $(C^{12}H^5)^2Sn^2O^2$. Il ressemble beaucoup à l'hydroxychlorure.

Il se forme quand on traite le chlorure de stanno-diphényle par un alcali ou un carbonate alcalin ou l'hydroxychlorure par une solution concentrée d'alcali :

$$(1)\quad (C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + 2KOHO = 2KCl + (C^{12}H^5)^2Sn^2O^2 + H^2O^2$$
$$(2)\quad (C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + K^2O^2C^2O^4 = 2KCl + (C^{12}H^5)^2Sn^2O^2 + C^2O^4$$
$$(3)\quad (C^{12}H^5)^2Sn^2ClO^2H + KOHO = KCl + (C^{12}H^5)^2Sn^2O^2 + H^2O^2.$$

Chlorobromure de stanno-diphényle $(C^{12}H^5)^2Sn^2ClBr$. En atomes $(C^6H^5)^2Sn\left\langle\begin{matrix}Cl\\Br.\end{matrix}\right.$

Il résulte de l'action de l'acide bromhydrique sur le chlorure, mais on le prépare de préférence en traitant l'hydroxychlorure par le gaz bromhydrique :

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2ClO^2H + HBr = (C^{12}H^5)^2Sn^2ClBr + H^2O^2.$$

On obtient ainsi une huile jaunâtre qu'on reprend par l'éther. Après avoir chassé ce dissolvant, il reste un produit huileux. Cette huile est le chlorobromure de stanno-diphényle ; au bout de quelques jours elle se prend en une masse cristalline,

ces cristaux fondent à 59°, sont solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et la ligroïne ; mais tous ces dissolvants l'abandonnent à l'état huileux.

L'eau le décompose ; les produits de décomposition n'ont point été déterminés, mais l'auteur de ces recherches admet la production d'hydroxychlorure mélangé probablement d'hydroxybromure. S'il en est ainsi, les formules suivantes représenteraient la réaction :

$$2[(C^{12}H^5)^2Sn^2ClBr] + 2H^2O^2 = (C^{12}H^5)^2Sn^2ClO^2H + HBr$$
$$\ldots\ldots + (C^{12}H^5)^2Sn^2BrO^2H + HCl.$$

Mais c'est là une hypothèse qui demanderait à être vérifiée, l'un des deux halogènes pouvant seul sortir de la combinaison.

Chloroiodure de stanno-diphényle $(C^{12}H^5)^2Sn^2ClI$, en at. $(C^6H^5)^2Sn \langle {Cl \atop I}$. La préparation est la même que celle du composé précédent. On fait réagir le gaz iodhydrique sur l'hydroxychlorure, mais pour la rendre complète il faut chauffer vers 45° :

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2ClO^2H + HI = (C^{12}H^5)^2Sn^2ClI + H^2O^2.$$

Il se forme encore en faisant passer du gaz iodhydrique sur le chlorure jusqu'à cessation de dégagement chlorhydrique.

Il se produit en même temps une huile douceâtre, non examinée, et qui dissout du chlorure.

On chasse l'excès de gaz iodhydrique avec du gaz carbonique sec. La formule de réaction montre qu'il y a formation d'eau : on s'en débarrasse comme il suit. Le produit de la réaction est refroidi dans un mélange réfrigérant pour en bien déterminer la cristallisation, puis on le réchauffe un peu au-dessus de zéro et on exprime la masse solide dont on sépare ainsi l'eau. Enfin on fait cristalliser dans l'éther.

Le chloroiodure cristallise en prismes clinorhombiques, brillants et transparents, fusibles à 69°, solubles dans l'éther, la ligroïne, le sulfure de carbone. Ces solutions sont incolores, mais brunissent quand on les chauffe.

Une température élevée décompose le chloroiodure avec formation de Sn^2I^4.

Ces réactions, l'existence et les propriétés de l'hydroxychlorure sont de nature à rapprocher l'étain des métalloïdes et à le séparer des métaux véritables qui ne donnent point de combinaisons analogues.

BIBROMURE DE STANNO-DIPHÉNYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^{12}H^5)^2Sn^2Br^2$
Atom. . . . . $(C^6H^5)^2Sn'' \langle {Br \atop Br}$

Formation. — On traite l'oxyde de stanno-diphényle par l'acide bromhydrique gazeux. On termine en chauffant à 50° :

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2O^2 + 2HBr = (C^{12}H^5)^2Sn^2Br^2 + H^2O^2.$$

Propriétés. — C'est un produit huileux épais et qu'on ne réussit point à faire cristalliser directement.

Il faut avoir recours au chlorobromure de stanno-diphényle : il suffit d'ajouter dans le bibromure un tout petit cristal de chlorobromure pour que ce dernier se concrète.

Les deux sels sont donc isomorphes.

Cette difficulté qu'on rencontre à faire cristalliser le bibromure le rapproche du chlorobromure, qui est lui aussi difficilement cristallisable, mais qui finit cependant par cristalliser au bout de plusieurs jours.

Le chlorobromure et le bibromure ont des propriétés semblables. Le bibromure fond à 38°, le chlorobromure fondant à 39°.

On ne les différencie bien que par analyse.

Le *biiodure* n'a pas été obtenu. L'acide iodhydrique gazeux attaque bien l'oxyde de stanno-diphényle, mais un excès d'acide iodhydrique donne de l'iodure stannique et de la benzine :

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2O^2 + 4HI = Sn^2I^4 + H^2O^2 + 2C^{12}H^6.$$

Composé oxéthylé.

STANNO-DIPHÉNYLE DIOXÉTHYLE.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \ldots\ldots & (C^{12}H^5)^2Sn^2(C^4H^5O^2)^2\\ \text{Atom.} \ldots\ldots & (C^6H^5)^2Sn''\begin{cases}C^2H^5O'\\C^2H^5O'\end{cases}\end{cases}$$

Le stanno-diphényle dioxéthyle peut être considéré comme l'éther d'un acide diphényle stannique.

Formation. — Il se produit lorsqu'on ajoute à du chlorure de stanno-diphényle, en solution dans l'éther pur et sec, de l'alcool absolu sur lequel on fait réagir du sodium :

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + 2C^4H^5NaO^2 = 2NaCl + (C^{12}H^5)^2Sn^2(C^4H^5O^2)^2.$$

Préparation. — A 15 parties de chlorure de stanno-diphényle en solution dans l'éther anhydre on ajoute de l'alcool absolu, sur lequel on fait réagir 2 parties de sodium.

Il se forme immédiatement un précipité blanc. On laisse digérer le mélange un certain temps au bain-marie, puis, après refroidissement partiel, on filtre et on lave à l'alcool absolu bouillant.

Il reste un abondant résidu insoluble, constitué par un mélange d'oxyde de stanno-diphényle et de chlorure de sodium.

La solution alcoolique contient le stanno-diphényle dioxéthyle qui s'est formé en

petite quantité, et par évaporation lente elle l'abandonne sous forme de petits cristaux brillants qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

La présence de l'oxyde de stanno-diéthyle montre que la réaction n'est pas aussi simple que l'indique la formule qui représente la formation du stanno-diphényle dioxéthyle.

En réalité la réaction doit être représentée par les 2 équations suivantes :

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + 2C^4H^5NaO^2 = 2NaCl + (C^{12}H^5)^2Sn^2(C^4H^5O^2)^2$$
$$(C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + 2C^4H^5NaO^2 = 2NaCl + (C^{12}H^5)^2Sn^2O^2 + C^8H^{10}O^2.$$

Propriétés. — Le stanno-diphényle dioxéthyle, ou éther diéthylique de l'acide diphénylstannique, est solide, insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool, décomposable par l'eau en donnant de l'oxyde de stanno-diphényle :

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2(C^4H^5O^2)^2 + H^2O^2 = (C^{12}H^5)^2Sn^2O^2 + 2C^4H^6O^2.$$

Il fond à 124°.

Il a été parlé déjà de cet *oxyde de stanno-diphényle* (voir page 162).

COMPOSÉS STANNO-TRIPHÉNYLÉS.

STANNO-TRIPHÉNYLE.

Formule $(C^{12}H^5)^3Sn^{2\prime}$.

Le stanno-triphényle ne peut exister à l'état libre. Si l'on obtenait ce composé, la formule serait doublée, soit $(C^{12}H^5)^3Sn^2 — Sn^2(C^{12}H^5)^3$ ou $(C^{12}H^6)^6Sn^4$, c'est-à-dire qu'on aurait alors du stanno-hexaphényle, comparable comme formule au stanno-hexéthyle.

CHLORURE DE STANNO-TRIPHÉNYLE.

Formules { Équiv. . . . . . $(C^{12}H^5)^3Sn^2Cl$.
Atom. . . . . . $(C^6H^5)^3SnCl$.

Formation. — 1° Ce chlorure se produit lorsqu'on ajoute de l'amalgame de sodium pâteux à une solution éthérée de chlorure de stanno-diphényle.

2° Il se forme encore, et beaucoup mieux, lorsqu'on chauffe le chlorure de stanno-diphényle dans un courant de gaz ammoniac sec à 100° d'abord, puis à 200° ; on reprend par l'alcool additionné d'un peu d'éther, et après filtration on fait cristalliser dans le vide.

3° Par la transformation des composés diphényliques en composés triphényliques sous l'influence de l'acide azoteux.

Il est difficile de mettre en équation la réaction dans laquelle le chlorure de

stanno-triphényle prend naissance en appliquant le second procédé; néanmoins, on a remarqué que l'humidité est nécessaire à la réaction et on n'a point encore réussi à isoler et à déterminer les produits secondaires.

La production du chlorure stanno-triphénylique en suivant le second procédé, est accompagnée d'une formation de chlorure stannique et de chlorure d'ammonium qui resteront dans les eaux mères ; il se forme aussi de l'hydroxychlorure de stanno-diphényle.

L'auteur de ces recherches représente les réactions par les 2 équations suivantes :

$$3[(C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2] = 2[(C^{12}H^5)^3Sn^2Cl] + Sn^2Cl^4$$
$$\text{et } (C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + 2AzH^3 = (C^{12}H^6)^2Sn^2ClAzH^2 + AzH^4Cl.$$

Il s'établit deux réactions; la réaction principale donne du chlorure de stanno-triphényle :

$$3[(C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2] = Sn^2Cl^4 + 2[(C^{12}H^5)^3Sn^2Cl].$$

Cette réaction est un dédoublement du chlorure de stanno-diphényle.

Une réaction secondaire, due à l'action de l'acide azoteux sur le chlorure de stanno-diphényle, est la suivante :

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2Cl^2 + 2AzO^3 = 2[(C^{12}H^5)AzO^2] + Sn^2O^2Cl^2.$$

Préparation. — 1° Lorsqu'on a recours au premier procédé, réaction de l'amalgame de sodium sur le chlorure de stanno-diphényle en solution éthérée, l'amalgame de sodium se recouvre peu à peu d'une poudre jaunâtre. Après réaction, on sépare l'éther qui laisse par évaporation de gros cristaux blancs de chlorure de stanno-triphényle.

2° Un certain nombre de réactions permettent de passer des dérivés diphényliques de l'étain aux dérivés triphényliques.

M. Aronheim a remarqué que l'*acide azoteux* agit dans ce sens. Il a, par action de l'azotite de soude sur le chlorure de stanno-diphényle en solution dans l'acide acétique, obtenu la production du chlorure de stanno-triphényle.

Le procédé opératoire est le suivant : On ajoute peu à peu 1 molécule d'*azotite de soude* en solution à 1 molécule de *chlorure de stanno-diphényle* dissous dans 4 ou 5 fois son poids d'acide acétique. Le mélange est laissé en contact quelques heures, puis étendu d'eau, et le précipité gélatineux qui se forme est traité, encore humide, par l'éther. Un peu d'oxyde de stanno-diphényle formé dans la réaction reste sans se dissoudre et l'éther séparé de cet oxyde laisse après évaporation de beaux cristaux qui fondent à 105°. Le chlorure de stanno-triphényle fond en effet à 105-106°.

M. Aronheim a trouvé en outre dans la solution acétique de la nitroso-benzine et du perchlorure d'étain, qui tous deux ont été séparés et caractérisés par leurs réactions.

L'amidochlorure par action de l'eau est transformé en hydroxychlorure.

$$(C^{12}H^5)^2Sn^2ClAzH^2 + H^2O^2 = (C^{12}H^5)^2Sn^2ClO^2H + AzH^3.$$

Propriétés. — Le chlorure de stanno-triphényle, tel que l'abandonne l'éther par évaporation, est en gros cristaux blancs qui, bien purifiés, fondent à 106°.

Ce chlorure en solution alcoolique donne par l'ammoniaque un précipité gélatineux qui, desséché, forme une poudre blanche.

C'est de l'hydrate d'oxyde fusible à 117°-118°, dont la composition est

$$[(C^{12}H^5)^3Sn^2]^2O^2 + 4H^2O^2 ;$$

à 120° il devient $[(C^{12}H^5)^3Sn^2]^2O^2 + 2H^2O^2$.

On n'a point isolé le stanno-triphényle, dont la formule serait comparable à celle du stanno-triéthyle $(C^4H^5)^6Sn^4$.

COMPOSÉ MONOPHÉNYLTRIÉTHYLÉ.

On connaît aussi une combinaison phénylée et éthylée de l'étain qui répond au type saturé Sn^2X^4, c'est le stanno-triéthylphényle.

STANNO-TRIÉTHYPHÉNYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^3(C^{12}H^5)Sn^2$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^3Sn' — C^6H^5$.

Le stanno-triéthylphényle répond au stanno-tétréthyle, dans lequel un groupement éthylique est remplacé par un groupement benzénique.

Formation. — Il se forme en faisant réagir le sodium sur un mélange, à molécules égales, de benzine monochlorée et d'iodure de stanno-triéthyle en présence d'éther.

On peut figurer ainsi la réaction :

$$C^{12}H^5Cl + Na^2 + (C^4H^5)^3Sn^2I = NaCl + NaI + (C^4H^5)^3(C^{12}H^5)Sn^2.$$

Préparation. — Au bout de plusieurs jours on évapore l'éther et on distille ce qui reste dans l'hydrogène.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, réfringent, à odeur désagréable, qui brûle en laissant un résidu d'étain.

Il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool faible et soluble dans l'éther.

Il bout à 254°.

La densité à 0° est 1,2639.

L'acide azotique fumant le colore en rouge.

L'acide chlorhydrique le transforme en chlorure de stanno-triéthyle et benzine; l'iode en iodure de phényle et iodure de stanno-triéthyle.

L'azotate d'argent en solution alcoolique est réduit; la formule suivante rend compte de la réaction :

$$2[(C^{12}H^5)(C^4H^5)^3Sn^2] + 2AgO,AzO^5 = \underbrace{C^{24}H^{10}}_{\text{Diphényle.}} + Ag^2 + \underbrace{2[(C^4H^5)^3Sn^2O.AzO^5]}_{\text{Azotate de stanno-triéthyle.}}$$

Il se transforme en dichlorure de stannéthylphényle et en chlorure de stannéthyle lorsqu'on le fait bouillir dans un appareil à reflux avec du bichlorure d'étain :

$$(C^{12}H^{5})(C^{4}H^{5})^{3}Sn^{2} + Sn^{2}Cl^{4} = (C^{12}H^{5})(C^{4}H^{5})Sn^{2}Cl^{2} + (C^{4}H^{5})^{2}Sn^{2}Cl^{2}.$$

Dichlorure de stannéthylphényle ou *chlorure de stanno-monéthyle monophényle.* Le mélange des deux corps résultant de la réaction précédente se présente comme une masse cristalline. On les sépare en utilisant l'action de l'acide chlorhydrique, qui en petite quantité ne dissout pas le chlorure de stannéthylphényle, qui reste sous forme d'un liquide huileux cristallisable par refroidissement.

On l'exprime et on le fait recristalliser.

Il est en tables rhombiques peu solubles dans l'eau, solubles dans l'éther et dans l'alcool, fusibles à 45°.

L'ammoniaque le transforme en un corps insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et soluble dans les acides.

L'action physiologique des composés organiques de l'étain est assez remarquable : ces substances produisent une espèce de stupeur particulière. Les plus énergiques sont le stanno-triéthyle et le stanno-tétréthyle.

Le stanno-tétréthyle et le stanno-diéthyle sont des purgatifs violents.

Ils privent le sang de la propriété qu'il a de se coaguler au sortir de la veine.

VI

Radicaux dérivés du titane.

Titanéthyle. — Les analogies de l'étain et du titane portèrent M. Cahours à examiner l'action du titane sur les éthers iodhydriques. On devait espérer obtenir avec le titane une série de radicaux comparable à celle donnée par l'étain.

Les réactions tentées ont été les suivantes : 1° On a mis en présence dans des tubes scellés à la lampe soit de l'éther méthyliodhydrique, soit de l'éther éthyliodhydrique et du titane en poudre fine, et les tubes furent chauffés entre 210° et 220°. Cet essai ne donna point de résultat.

2° On fit réagir le chlorure de titane sur le zinc éthyle. Le zinc éthyle étant introduit dans un tube préalablement rempli de gaz carbonique, on y ajoute goutte à goutte le chlorure de titane. La réaction est très violente, et malgré le refroidissement, malgré toutes les précautions prises, il se forme une matière noirâtre qui à la distillation n'a rien donné de net. M. Cahours ayant tenté d'opérer en présence d'éther, la combinaison cristallisée de chlorure de titane et d'éther signalée par M. Kuhlmann prit naissance ; puis la substance noire se produisit.

3° M. Buckton tenta de faire réagir les sels de titane sur le stannéthyle.

Ces expériences ne furent pas couronnées de plus de succès.

Il n'a donc point été possible, dans les conditions indiquées ici, de préparer un radical organique du titane.

VII

Radicaux dérivés du silicium.

C'est à MM. C. Friedel et J.-M. Crafts et à M. Ladenburg qu'est due l'étude des composés organiques du silicium. Dans un premier mémoire publié aux *Annales de chimie et de physique* (4ᵉ série, t. IX, p. 5), MM. Friedel et Crafts étudièrent les dérivés éthérés du silicium, ce qui les conduisit à prouver que le véritable poids atomique de ce métalloïde est 28; soit Si = 14.

La formule de la silice est ainsi SiO^2, comparable à celle du gaz carbonique CO^2.

Leur travail sur les combinaisons du silicium avec les radicaux alcooliques (*Ann. de chim. et de phys.* (4ᵉ série, t. XIX, p. 334) vint encore fortifier leurs conclusions premières, établir des analogies nouvelles et montrer que le silicium possède une capacité de saturation ou une atomicité égale à celle du carbone.

Non seulement le silicium donne des composés comparables aux composés carbonés, comme le chloroforme silicié Si^2HCl^3, mais il possède aussi la propriété de se combiner au carbone, ou plutôt aux groupes hydrocarbonés, de former avec eux des groupements se prêtant à la substitution chlorée ou bromée et fonctionnant comme radicaux. Dans certaines molécules où il remplace le carbone, les composés qui en résultent ont la plus grande similitude avec les composés carbonés contenant une quantité de carbone égale à la somme du carbone et du silicium de ces composés carbo-siliciés.

Les corps étudiés par MM. Friedel et Crafts appartiennent au même type de condensation que le chlorure de silicium, comme le montre le tableau suivant :

Chlorure de silicium.	Si^2Cl^4.
Silicium éthyle ou hydrure de siliconoyle	$Si^2(C^4H^5)^4$.
Silicium éthyle chloré ou chlorure de siliconoyle. .	$Si^2(C^4H^5)^3C^4H^4Cl$.
Acétate de siliconoyle.	$Si^2(C^4H^5)^3C^4H^4(C^4H^3O^4)$.
Alcool siliconoylique	$Si^2(C^4H^5)^3C^4H^5O^2$.
Silicium éthyle bichloré.	$Si^2(C^4H^5)^3C^4H^3Cl^2$.
Silicium méthyle.	$Si^2(C^2H^3)^4$.
Silicium méthyle-triéthyle	$Si^2(C^2H^3)(C^4H^5)^3$.

Le type général de ces combinaisons est Si^2X^4.

L'oxyde de silicium triéthyle $\left.\begin{matrix}Si^2(C^4H^5)^3\\ Si^2(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\} O^2$ appartient à un type différent, $\left.\begin{matrix}Si^2X^3,\\ Si^2X^3\end{matrix}\right\} O^2$, comparable au chlorure Si^4Cl^6.

Si nous exceptons l'oxyde de silicium triéthyle, nous remarquons que dans tous les composés la capacité de saturation de Si^2 se montre égale à 4.

Atomiquement on peut écrire :

$$SiCl^4 = \ldots\ldots\ \begin{array}{c} Cl \\ Cl - \overset{Si}{|} - Cl \\ Cl \end{array}$$

Le silicium éthyle en atomes, $Si(C^2H^5)^4$, est alors représenté par la formule de constitution suivante :

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ C^2H^5 - \overset{Si}{|} - C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array}$$

Toutes les formules rentrent dans ce type général.

L'oxyde de silicium triéthyle $\left.\begin{array}{l} Si^2(C^4H^5)^3 \\ Si^2(C^4H^5)^3 \end{array}\right\} O^2$

en formule atomique est $\begin{array}{l} Si(C^4H^5)^{3'} \\ Si(C^4H^5)^{3'} \end{array} > O$: il est évident que le silicium se conduit encore ici comme corps tétravalent.

On remarquera que les combinaisons du silicium et des corps organiques se rapportent à trois séries distinctes de composés : des éthers siliciques, des radicaux du silicium et des composés intermédiaires entre les éthers et les radicaux.

1° *Éthers siliciques*. Nous ne dirons rien des éthers siliciques, combinaisons d'alcools et d'hydrates de silice avec élimination d'eau.

Ces composés siliciés ne rentrent pas dans le sujet que nous étudions.

2° *Combinaisons hydrocarbonées du silicium* (ou combinaisons du silicium avec les radicaux alcooliques ou résidus alcooliques).

Ces corps sont des radicaux organo-métalliques soit saturés, soit condensés, tels que le silicium méthyle, le silicium éthyle et le silicium hexéthyle :

$$Si^2\left\{\begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{array}\right. \qquad Si\left\{\begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array}\right.$$

Silicium méthyle — Silicium éthyle

tous deux du type général Si^2X^4.

En atomes :

$$Si^{vi}\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{array}\right. \qquad Si^{vi}\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array}\right.$$

Le silicium hexéthyle : $\begin{array}{l} Si^2\left\{\begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array}\right. \\ Si^2\left\{\begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array}\right. \end{array} = Si(C^4H^5)^{64}$

du type Si^4X^6.

En atomes :

$$\begin{array}{l} Si^{IV} \left\{ \begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array} \right. \\ \quad | \\ Si^{VI} \left\{ \begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array} \right. \end{array}$$

Les composés de formule Si^2X^4 sont semblables comme propriétés aux carbures forméniques. Le silicium éthyle et le silicium hexétyle rentrent dans la formule $C^{2n}H^{2n+2}$.

Prenons comme exemple le silicium éthyle $Si^2(C^4H^5)^4 = Si^2C^{16}H^{20}$.

Il est comparable à $C^{18}H^{20}$. Il en est de même des dérivés.

Écrivons $C^{18}H^{20}$ comme il suit $C^2C^{16}H^{20}$, nous aurons :

$C^2C^{16}H^{20}$	$C^2C^{16}H^{19}Cl$	$C^2C^{16}H^{18}H^2O^2$
Hydrure de nonyle	Chlorure de nonyle	Alcool nonylique.
$Si^2C^{16}H^{20}$	$Si^2C^{16}H^{19}Cl$	$Si^2C^{16}H^{18}H^2O^2$.
Silicium éthyle, ou hydrure de siliconony le	Chlorure de siliconony le	Alcool silicononylique.

Le silicium méthyle $Si^2(C^2H^5)^4 = Si^2C^8H^{12}$ devient de l'hydrure de silicopentyle.

Le silicium triéthyle-méthyle $Si^2(C^4H^5)^3(C^2H^5) = Si^2C^{14}H^{18}$.

En atomes, $Si(C^2H^5)^3(CH^3) = SiC^7H^{18}$. C'est de l'hydrure de silico-octyle.

3° *Combinaisons complexes.* — Le silicium pouvant dans certains cas être combiné à un nombre de radieaux alcooliques inférieur à 4, d'autres éléments simples, ou d'autres groupes non saturés, s'y ajoutent dans des proportions telles que la somme des éléments ou groupements différents combinés à Si^2 égale 4.

La saturation sera donc complétée tantôt par un corps simple, tel que le chlore, l'iode, l'oxygène, tantôt par un groupe lui-même incomplet tel que l'oxéthyle par exemple :

$$Si^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^4H^5)^3 \\ Cl \end{array} \right. \qquad Si^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^4H^5)^3 \\ O^2H \end{array} \right. \qquad Si^4, \left\{ \begin{array}{l} (C^4H^5)^3 \\ (C^4H^5)^3 \end{array} \right\} O^2$$

$$Si^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^4H^5)^2 \\ O^2 \end{array} \right. \qquad Si^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^4H^5)^2 \\ (C^4H^5O^2)^2 \end{array} \right.$$

$$Si^2 \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ \\ Cl^3 \end{array} \right. \qquad Si^2 \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ O^2 \\ O^2H \end{array} \right.$$

Nous examinerons d'abord les composés analogues aux carbures ou radicaux organo-métalliques vrais du silicium, et ensuite les combinaisons complexes.

§ 1

COMBINAISONS HYDROCARBONÉES ET LEURS DÉRIVÉS DIRECTS

COMPOSÉ MÉTHYLÉ.

SILICIUM MÉTHYLE.

Formule { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^4Si^2$
Atom . . . . $(CH^3)^4Si$.

Synon. : Hydrure de silicopentyle.

Formation. — 1° Par action du chlorure de silicium sur le mercure méthyle :

$$2[C^2H^3Hg]^2 + Si^2Cl^4 = 4HgCl + (C^2H^3)^4Si^2$$

2° Par action du chlorure de silicium sur le zinc méthyle (Friedel et Crafts) :

$$2[C^2H^3Zn]^2 + Si^2Cl^4 = 4HgCl + (C^2H^3)^4Si^2.$$

Le chlorure de silicium et le mercure méthyle ayant été chauffés, en tubes scellés, à 180°-200°, pendant 15 heures environ, il se dépose dans l'intérieur des tubes des lamelles cristallines de chlorure de mercure méthyle $(C^2H^3)HgHgCl$; le liquide restant dans les tubes étant séparé des cristaux, distillé avec la potasse, on constate la formation d'une petite quantité de silicium méthyle, mais on obtient en même temps du mercure méthyle. La réaction du chlorure de silicium sur le mercure méthyle est donc difficile à compléter, et ce procédé ne saurait servir à préparer le silicium méthyle.

Préparation. — On réussit mieux en faisant réagir le chlorure de silicium sur le zinc méthyle. Le zinc méthyle et le chlorure de silicium sont mis à réagir en quantités équivalentes, vers 200°, pendant plusieurs heures.

La réaction ne commence que vers 180°, et pour la terminer il faut maintenir une température de 200° pendant quelque temps. On peut simplifier la préparation en opérant avec du zinc méthyle impur, c'est-à-dire renfermant encore de l'éther méthyliodhydrique. Ce mélange est renfermé dans le digesteur de Frankland avec du zinc en tournure et le chlorure de silicium autant que possible en quantité équivalente.

On chauffe à 120° pendant 10 à 12 heures pour transformer en zinc méthyle l'éther iodhydrique en excès, puis à 200° pendant 10 heures.

On refroidit ensuite avec de la glace avant d'ouvrir les tubes, car les gaz qui s'échappent entraînent une partie du silicium méthyle et la perte se trouve dimi-

nuée par le refroidissement. On distille et on condense les produits de distillation dans des récipients entourés de glace.

On traite par une solution de potasse le liquide recueilli et on le rectifie.

Propriétés. — Le silicium méthyle ainsi obtenu est un liquide limpide, plus léger que l'eau, bouillant à 30°-31°, et brûlant avec une flamme éclairante en déposant des fumées blanches de silice. La densité de vapeur trouvée expérimentalement = 3,06, la théorie indique 3,045 pour la formule $(C^2H^3)^4Si^2$.

Le silicium méthyle est très stable; une petite quantité de ce corps chauffé, pendant 2 jours à 200°, avec de l'acide azotique monohydraté, n'est que très incomplètement attaqué. Cette résistance rend très difficile le dosage du silicium dans le silicium méthyle, par oxydation de ce corps sous l'influence de l'acide azotique; cependant dans une de leurs expériences MM. Friedel et Crafts ont trouvé 29,85 pour 100 de silicium quand la théorie indique 31,81 pour 100. L'attaque avait été incomplète, ou il y avait eu perte pendant les manipulations.

Le silicium éthyle ayant été considéré comme un hydrure de siliconony le $(C^4H^5)^4Si^2 = Si^2C^{16}H^{20}$, atomiquement SiC^8H^{20}, le silicium méthyle devient de l'hydrure de silicopentyle $(C^2H^3)^4Si^2 = Si^2C^8H^{12}$, atomiquement SiC^4H^{12}.

Remarquons que le point d'ébullition du silicium méthyle est 30°,5 tandis que celui du silicium éthyle est 152°,5 : soit une différence de 122°, ce qui fait 30° par C^2H^2. La différence est loin d'être aussi marquée dans le cas des éthers siliciques, une différence de C^2H^2 en plus ou en moins amenant un écart de 11° pour les silicates normaux.

Il y a peu à dire des propriétés chimiques de silicium méthyle, car ce corps étant saturé ne donne pas de produits d'addition.

COMPOSÉS ÉTHYLÉS.

SILICIUM ÉTHYLE.

Formule { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^4Si^2$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^4Si$ }

Synon. : Hydrure de siliconony le.

Formation. — Il a été obtenu : 1° en faisant réagir le chlorure de silicium sur le zinc éthyle (MM. Friedel et Crafts) :

$$Si^2Cl^4 + 2(C^4H^5Zn)^2 = 4ZnCl + (C^4H^5)^4Si^2.$$

2° Par action du zinc éthyle en présence du sodium sur la monochlorhydrine de l'éther silicique ou sur l'éther silicique (Ladenburg).

Le premier procédé est préférable au second.

Préparation. — On chauffe au bain d'huile, à 180°-200°, du zinc éthyle et du

chlorure de silicium dans des proportions telles que le zinc puisse être complètement transformé en chlorure; aussi vaut-il mieux employer un excès de chlorure de silicium. Les tubes scellés étant entièrement plongés dans le bain, on peut chauffer moins, la réaction commence à 140°, et est complète à 160°, au bout de 3 heures environ.

Les tubes étant ouverts après refroidissement, il se dégage un mélange de différents gaz carbonés, éthylène, hydrure d'éthylène et diéthyle, dont la production est expliquée par un dépôt de zinc métallique mêlé au chlorure de zinc formé.

A la distillation, il passe vers 40° du chlorure de silicium mélangé à un gaz qui ne se condense pas à 0° et qui semble avoir été maintenu en dissolution par le chlorure de silicium; ce gaz brûle avec une flamme éclairante. Vers 60° c'est surtout du chlorure de silicium qui distille. Le thermomètre monte alors rapidement vers 150°, et la plus grande partie du liquide passe de 150° à 155°.

Les produits qui ont distillé entre 60° et 150° sont additionnés d'eau qui décompose le chlorure de silicium et donne un liquide qui présente les mêmes propriétés que celui distillé à 150°-155°.

Dans la pratique, on met à part les parties distillées jusqu'à 140° et on les conserve par une autre opération.

Ce qui a distillé de 150° à 160° est lavé à l'eau et à la potasse pour séparer ce qui peut rester de chlorure de silicium, repris par l'acide sulfurique concentré pour dissoudre une petite quantité d'oxyde de silicium triéthyle, puis séché sur du chlorure de calcium fondu.

Le liquide ainsi obtenu passe à la distillation à 152°-154° et est le silicium éthyle.

Propriété. — Le silicium éthyle est un liquide non inflammable spontanément à l'air, mais brûlant au contact d'un corps en ignition avec une flamme éclairante et en produisant des fumées de silice. Son odeur est peu marquée et ressemble à celle de certains hydrocarbures, mais avec le temps elle devient désagréable. Pur il bout à 152°,5; il a une densité de 0,7657 à 22°,7 (Friedel et Crafts), de 0,8341 à 0° (Ladenburg). La densité de vapeur trouvée a été 5,141, la théorie indiquant 4,986 pour $(C^4H^5)^4Si^2$.

Il est insoluble dans l'eau, inattaquable par l'acide sulfurique concentré (qui en sépare l'oxyde), inattaquable par l'acide azotique ordinaire. Par une longue ébullition, dans un appareil à reflux, avec l'acide azotique fumant, on obtient un produit qu'on lave à l'eau et qu'on reprend par l'éther qui le dissout. L'éther laisse par évaporation un liquide visqueux non distillable, dont l'analyse répond assez bien à la formule $(C^4H^5)^2O^2Si^2$, dans laquelle O^2 remplacerait 2 groupes C^4H^5. — $(C^4H^5)^2O^2Si^2$; en atomes $(C^2H^5)^2 = Si = O$.

Cette recherche demanderait à être reprise; toutefois la capacité de saturation du silicium non seulement fait admettre la possibilité de l'existence de ce corps, mais la rend très probable.

$(C^4H^5)^2O^2Si^2$ est de l'oxyde de silicium diéthyle.

En vase clos, à 180-190° le silicium éthyle est oxydé complètement au bout de plusieurs heures par l'acide azotique fumant. C'est cette méthode qui a été employée pour doser dans ce composé le silicium. Elle réussit bien mieux avec le silicium

éthyle qu'avec le silicium méthyle. L'expérience a donné 19,54-18,98 de silicium. — La théorie indique 19,44.

MM. Friedel et Crafts ont fait aussi ce dosage par une seconde méthode ; ils ont remplacé l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse et ont opéré dans les mêmes conditions.

Le chlore l'attaque à froid et se substitue à l'hydrogène pour donner des silicium-éthyles-chlorés en même temps qu'il se forme de l'acide chlorhydrique.

Le brome ne réagit qu'à chaud. A 140°, le mélange se décolore au bout de 1 heure 1/2 à 2 heures. Il se forme de l'acide bromhydrique et pas d'éther bromhydrique, ni de silicium éthyle monobromé.

L'iode maintenu avec le silicium éthyle pendant 12 heures à 180° donne très peu d'acide iodhydrique et pas d'éther iodhydrique.

Nous allons revenir sur l'action des halogènes, mais faisons remarquer auparavant que dans la préparation du silicium éthyle il ne se forme aucun produit intermédiaire, la réaction est bien :

$$Si^2Cl^4 + 2[Zn^2(C^4H^5)^2] = Si^2(C^4H^5)^4 + 2Zn^2Cl^2.$$

Les produits intermédiaires $Si^2Cl[C^4H^5)^3$, $Si^2Cl^2(C^4H^5)^2$ et $Si^2Cl^3(C^4H^5)$ ne se forment pas, car on n'a pu en constater la présence, ni par distillation, ni par action de la potasse.

Le chlorure de silicium ne réagit point sur le silicium éthyle même en tubes scellés après 15 heures de chauffe à 240°.

Revenons à l'action de l'iode, du brome et du chlore sur le silicium éthyle. Il n'y a rien à ajouter pour l'action de l'iode : à 180°, il se forme très peu d'acide iodhydrique et pas du tout d'éther iodhydrique.

Action du brome. — La formule du stanntétréthyle est tout à fait comparable à celle du silicium éthyle ; or le brome et l'iode réagissent à froid sur le stanntétréthyle suivant la formule :

$$(C^4H^5)^4Sn^2 + 2Br = (C^4H^5)^3BrSn^2 + C^4H^5Br,$$

tandis que le brome n'attaque pas le silicium éthyle à froid.

En vase clos à 140°, le mélange se décolore complètement. A l'ouverture du tube il se dégage beaucoup d'acide bromhydrique et par distillation on n'obtient pas d'éther bromhydrique.

Le produit obtenu commence à distiller à 160°, et à 260° laisse un résidu charbonneux.

On n'a pas réussi à isoler le silicium éthyle monobromé pur ; l'acétate de potasse n'a pas donné de composé silicié renfermant un groupement acétique ; des traitements répétés à la potasse ont séparé tout le brome ; en traitant ensuite par l'acide sulfurique, puis précipitant par l'eau, on a obtenu de l'oxyde de silicium triéthyle (le même oxyde qui se forme en petite quantité dans la préparation du silicium éthyle), ce qui est démontré par sa composition, le point d'ébullition [230° pour un produit non parfaitement pur au lieu de 235°] et la densité de vapeur 8,698, la théorie indiquant 8,51.

La production de cet oxyde établit que la potasse alcoolique sépare en entier du silicium éthyle le groupe C^4H^4Br, probablement comme l'indique cette équation :

$$2[(C^4H^5)^3C^4H^4Br.Si^2] + 2KHO^2 = (C^4H^5)^6Si^4O^2 + 2KBr + H^2O^2 + 2C^4H^4,$$

mais la mise en liberté de l'éthylène reste à vérifier.

Action du brome et de l'iode sur le silicium éthyle. — La présence d'une petite quantité d'iode modifie la réaction, car on a reconnu alors la production d'éther éthylbromhydrique.

Action du chlore. Silicium-éthyles chlorés. — Le silicium éthyle étant refroidi, se colore en jaune lorsqu'on y fait passer un courant de chlore. Tout à coup il se décolore et dégage de l'acide chlorhydrique, sans production d'éther chlorhydrique ; puis le chlore est régulièrement absorbé sans coloration. Pour éviter d'obtenir des produits trop chlorés, on interrompt le passage du chlore, on distille le liquide et l'on dirige de nouveau du chlore dans la partie qui a distillé au-dessous de 160° ; cette opération ayant été répétée plusieurs fois, on soumet le tout à la distillation fractionnée. Mais on ne parvient point à isoler des produits ayant un point d'ébullition constant.

Ce qu'on obtient est un mélange de silicium éthyle monochloré et de silicium éthyle bichloré. Le premier paraît bouillir vers 180°, le second vers 210°, d'après les résultats des analyses de MM. Friedel et Crafts.

Des distillations répétées paraissent abaisser la quantité de carbone pour un même point d'ébullition, ce qui fait supposer une légère décomposition sous l'influence de la distillation ; cette décomposition devient très vive vers 230°.

Enfin, après des distillations répétées, la plus grande partie du produit bout entre 190 et 195°. Elle est formée à ce moment d'équivalents égaux de *silicium éthyle monochloré* et de *silicium éthyle bichloré*.

On sépare les deux corps en profitant de ce qu'un excès d'acétate de potasse en présence d'alcool absolu, à une température qui ne doit pas dépasser 130 à 140°, et être maintenue trois ou quatre heures, attaque le silicium éthyle bichloré seul. Il y a production de gaz, acétylène et éthylène ou éthylène chloré, et formation d'oxyde de silicium triéthyle, ce qui a fait admettre que le silicium éthyle bichloré avait les 2 équivalents de chlore fixés dans le même groupement éthylique :

$$(C^4H^5)^3(C^4H^3Cl^2)Si^2.$$

On sépare le silicium éthyle monochloré en traitant par l'eau le contenu des tubes, séparant le liquide huileux qui surnage et reprenant par l'acide sulfurique concentré. Le silicium éthyle monochloré reste sans se dissoudre.

Dans le cours des réactions on a constaté la présence d'un gaz chloré et absorbable par le brome ainsi que la formation d'acétylure cuivreux par le passage du gaz dans du chlorure de cuivre ammoniacal.

Les formules suivantes représentent le phénomène :

$$2[(C^4H^5)^3(C^4H^3Cl^2)Si^2] + 2C^4H^3KO^4$$
$$= 2KCl + C^8H^6O^6 + 2(C^4H^3Cl) + \left.\begin{matrix}(C^4H^5)^3\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\} Si^4O^2,$$

et l'éthylène chloré C^4H^3Cl en présence de l'acétate de potasse pourrait donner :

$$C^4H^3Cl + C^4H^3KO^4 = C^4H^4O^4 + KCl + C^4H^2.$$

Il y aurait lieu de vérifier cette interprétation, mais le fait indiscutable et intéressant est la séparation d'un seul groupement éthylique en même temps qu'il se sépare 2 équivalents de chlore.

On peut résumer ainsi les propriétés du silicium éthyle monochloré.

Le silicium éthyle monochloré $(C^4H^5)^3(C^4H^4Cl)Si^2$ en atomes $(C^2H^5)^3(C^2H^4Cl)Si$, est un liquide, bouillant à 180°, qui, chauffé avec de l'acétate de potasse et de l'alcool à 180°, donne un acétate $(C^4H^5)^3C^4H^4(C^4H^3O^4)Si^2$, acétate de siliconony le. Cet acétate avec de la potasse alcoolique donne à 120° de l'alcool siliconony lique.

ACÉTATE DE SILICONONYLE.

Formule { Éq. $(C^4H^5)^3C^4H^4(C^4H^3O^4)Si^2$
At. $(C^2H^5)^3C^2H^4(C^2H^3O^2)Si$.

Formation. — On fait agir une solution alcoolique d'acétate de potasse à 180° sur le silicium éthyle monochloré :

$$(C^4H^5)^3(C^4H^4Cl)Si^2 + C^4H^3KO^4 = KCl + (C^4H^5)^3(C^4H^4)C^4H^3O^4)Si^2.$$

Préparation. — Le silicium éthyle monochloré n'est pas attaqué par la solution alcoolique d'acétate de potasse tant que la température n'a pas dépassé 130 à 140°. Le silicium éthyle bichloré seul est détruit.

Il suffit d'ajouter au liquide provenant de ces réactions, et formé d'une solution alcoolique baignant un mélange d'acétate et de chlorure de potassium, une forte proportion d'eau. Il se sépare un liquide huileux qu'on relave et qu'on traite par l'acide sulfurique concentré, qui ne dissout ni le siliciuméthy le ni le silicium éthyle monochloré.

Le produit qui reste, et qui contient le silicium éthyle monochloré, mélangé d'un peu de silicium éthyle, est chauffé à 180°, pendant quelques heures avec de l'acétate de potasse et de l'alcool absolu. Le fond du tube contient alors le dépôt de chlorure de potassium, et lorsqu'on l'ouvre, il ne se dégage aucun gaz. On traite par l'eau ; la partie surnageante est décantée et additionnée de 2 à 3 volumes d'acide sulfurique concentré pour séparer le chlorure de silicium éthyle et le silicium éthyle qui aurait pu échapper à la réaction. L'acide sulfurique, qui a dissous l'acétate de siliconony le, est versé dans une grande quantité d'eau, afin d'éviter l'échauffement du mélange, et l'acétate de siliconyle vient se rassembler à la surface de l'eau.

Propriétés. — C'est un liquide huileux, moins dense que l'eau, qui, lavé et séché, bout à 208-214°. Il est doué d'une odeur éthérée acétique, et brûle avec une flamme éclairante en répandant des fumées blanches.

Il répond à la formule du silicium éthyle monochloré, dans lequel le chore est remplacé par $C^4H^3O^4$.

L'acétate de siliconpremier n'est point saponifié par la potasse aqueuse même à 180°, et après plusieurs heures, tandis que la potasse alcoolique agit facilement à 120-130°. La liqueur alcoolique contient de l'acétate de potasse qu'on peut en retirer en neutralisant, évaporant à siccité au bain-marie et reprenant par l'alcool absolu, qui dissout l'acétate de potasse et l'abandonne par évaporation.

La solution alcoolique de potasse additionnée d'eau laisse séparer l'hydrate de siliconpremier ou alcool siliconpremierlique.

ALCOOL SILICONONYLIQUE.

Form. $\begin{cases} \text{Éq. } Si^2C^{16}H^{20}O^2 \\ \text{At. } SiC^8H^{19}.OH. \end{cases}$

Syn : Hydrate de silicononyle.

Formation. — On chauffe l'acétate de silicononyle avec une solution alcoolique de potasse à 120-130° :

$$(C^4H^5)^3(C^4H^4)(C^4H^3O^4)Si^2 + KO.HO = C^4H^3KO^4 + (C^4H^5)^3(C^4H^4.HO^2)Si^2,$$

ou :

$$Si^2C^{16}H^{18}.H^2O^2.$$

On peut le considérer comme un dérivé du silicium éthyle monochloré.

Propriétés. — Cet alcool est un liquide huileux, moins dense que l'eau, d'une odeur camphrée et bouillant vers 190°.

Il dissout le sodium avec dégagement d'hydrogène et formation d'une matière gélatineuse que l'eau décompose en régénérant l'alcool et en devenant alcaline. Il se comporte donc comme un alcool.

Il est isomère avec l'oxyde de silicoheptyle et d'éthyle.

L'alcool silicononylique est : $Si^2C^{16}H^{18}.H^2O^2$. En at. $Si.C^8H^{19}.OH$. Bout à 190°.

L'oxyde de silicoheptyle et d'éthyle est : $Si^2(C^4H^5)^3O^2$. En atomes :

$$Si^{IV}\begin{cases} C^2H^{5\prime} \\ C^2H^{5\prime} \\ C^2H^{5\prime} \\ C^2H^5O' \end{cases} \quad \text{ou} \quad Si(C^2H^5)^3OC^2H^5.$$

Il bout à 153°.

SILICIUM TRIÉTHYLE ET SES DÉRIVÉS.

SILICIUM HEXÉTHYLE.

Form. $\begin{cases} \text{Éq. } (C^4H^5)^6Si^4 = [(C^4H^5)^3Si^2]^2 \\ \text{At. } (C^2H^5)^6Si^2 = Si(C^2H^5)'^3 - Si(C^2H^5)'^3. \end{cases}$

Le silicium hexéthyle est du silicium triéthyle condensé, ce dernier corps ne

pouvant exister libre, absolument comme le chlorure de silicium Si^4Cl^6, peut être envisagé comme $Si^2Cl^3-Cl^3Si^2$.

Il a été obtenu par MM. Friedel et Ladenburg, en 1869.

Préparation. — On l'obtient par la réaction à une douce chaleur de l'hexaiodure de silicium sur le zinc éthyle :

$$Si^4I^6 + 3[C^4H^5Zn]^2 = 3Zn^2I^2 + [(C^4H^5)^3Si^2]^2.$$

Préparation. — Après réaction, on distille; on traite par l'eau le produit obtenu, ce qui détruit l'excès de zinc-éthyle. On sépare l'eau et on lave plusieurs fois à l'acide sulfurique concentré, pour dissoudre de l'oxyde de silicium triéthyle; puis on lave à l'eau, on dessèche et l'on distille en fractionnant : on sépare ainsi à 150-154° du silicium éthyle et à 250-255° du silicium hexéthyle.

Propriétés. — Ce corps est liquide, doué d'une odeur qui rappelle celle du silicium éthyle. Densité à 0° = 0,8510, à 20° = 0,8403.

La densité de vapeur déterminée expérimentalement est 8,5 et la théorie indique 7,96. Cette différence sensible semble devoir être attribuée à la présence d'oxyde de silicium triéthyle.

Le silicium hexéthyle brûle avec une flamme éclairante en donnant des fumées de silice.

OXYDE DE SILICIUM TRIÉTHYLE.

$$\text{Form.}\left\{\begin{array}{l}\text{Éq. } (C^4H^5)^6Si^4O^2 = \left.\begin{array}{l}(C^4H^5)^3Si^2\\(C^4H^5)^3Si^2\end{array}\right\} O^2.\\ \text{At. } (C^2H^5)^6Si^2O = Si(C^2H^5)^3\text{-}O\text{-}(C^2H^5)^3Si.\end{array}\right.$$

Syn. : Oxyde de silicoheptyle.

L'oxyde de silicium triéthyle ou oxyde de silicoheptyle est le corps que l'acide sulfurique enlève au silicium éthyle brut. L'addition d'eau le précipite de sa solution sulfurique.

Formation. — 1° Il prend naissance, comme il vient d'être dit, dans la préparation du silicium éthyle, car c'est un des produits les plus stables de la série du silicium éthyle.

Dans cette préparation, sa formation est due à l'action du chlorure de siliciums sur l'oxyde de zinc éthyle.

2° En traitant le silicium éthyle bromé par la potasse.

3° En traitant, à 130°-140°, l'acétate de potasse par le mélange des siliciums éthyles chlorés. Sa formation semble attribuable au silicium éthyle bichloré, probablement comme l'indique cette formule :

$$2[(C^4H^5)^3C^4H^3Cl^2.Si^2] + 2C^4H^3KO^4 = 2KCl + (C^4H^3O^3)^2 + 2(C^4H^5Cl) + (C^4H^5)^6O^2Si^4.$$

4° Par action du zinc éthyle sur l'oxychlorure de silicium (Friedel et Ladenburg).

5° Par action de l'acide phosphorique anhydre sur le triéthyl silicol $(C^4H^5)^3HO^2Si^2$, ou par action de l'acide sulfurique sur ce même alcool.

6° Par action de la potasse aqueuse sur le chlorure de silicium triéthyle, $(C^4H^5)^3Si^2Cl$:

$$2[(C^4H^5)^3Si^2Cl]+KHO^2.=2KCl+\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^3\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}Si^4O^2.$$

7° Par décomposition du silicoheptyle carbonate de soude :

$$2[(C^4H^5)^3Si^2O.NaO.C^2O^4]=[(C^4H^5)^3Si^2]^2O^2+C^2O^4+Na^2O^2.C^2O^4.$$

Préparation. — Lorsque pour le préparer on a recours au troisième mode de formation, on sépare par l'eau les produits siliciés, on reprend par l'acide sulfurique concentré qui dissout l'oxyde de silicium triéthyle formé, on décante le silicium éthyle monochloré insoluble dans l'acide sulfurique et on ajoute beaucoup d'eau à l'acide sulfurique : l'oxyde de silicium triéthyle surnage alors.

Propriétés. — Cet oxyde est un liquide huileux, ayant une odeur désagréable quand il est impur, bouillant à 232°-235°.

Il est soluble dans l'acide sulfurique et l'eau le précipite de cette solution; l'acide iodhydrique le transforme en oxyde de silicium diéthyle (Ladenburg).

Chauffé à haute température avec du chlorure acétique, il donne un mélange de chlorure de silicium triéthyle et d'acétate de silicium éthyle (Friedel).

COMPOSÉ ÉTHYLE-MÉTHYLÉ.

SILICIUM ÉTHYLE-MÉTHYLE.

$$\text{Form. :}\left\{\begin{matrix}\text{Éq. } (C^4H^5)^3(C^2H^3)Si^2\\ \text{At. } (C^2H^5)^3(CH^3)Si.\end{matrix}\right.$$

Syn. : silicium méthyle-triéthyle.

On a considéré comme du silicium méthyle-triéthyle un corps formé en chauffant à 100° un mélange d'éther méthyle et éthyliodhydrique avec de la tournure de zinc et un alliage de zinc et sodium. Le produit obtenu distille à une température inférieure à celle du zinc éthyle.

Réadditionné de zinc méthyle, il est chauffé pendant 7 heures environ à 190°-195° avec du chlorure de silicium.

Le produit résultant de ce traitement est distillé, traité par la potasse, puis par l'acide sulfurique et soumis à la distillation fractionnée. Il passe en grande partie entre 63° et 67°.

L'analyse indique que ce produit est du silicium méthyle-triéthyle, bien que le point d'ébullition indique plus de méthyle.

Peut-être le produit obtenu par MM. Friedel et Crafts contenait-il une petite quantité d'un hydrocarbone saturé que l'acide sulfurique ne pouvait enlever; en

tous cas, ce n'était ni du silicium méthyle ni du silicium éthyle, mais bien un produit intermédiaire.

SILICIUM PROPYLE ET SES DÉRIVÉS.

C. Pape a chauffé du zinc propyle avec du chloroforme silicié à 150° pendant six heures en tubes scellés.

Le contenu des tubes est filtré, pour séparer le chlorure de zinc formé pendant la réaction. L'excès de zinc propyle est détruit par addition d'eau, puis on soumet le mélange à la distillation fractionnée.

On isole ainsi un liquide bouillant à 170°-171°, un second liquide bouillant à 213°-214°, et enfin un troisième corps bouillant à température très élevée.

Les deux premiers corps ont été examinés.

Celui qui bout à 170°-171° a pour formule : $Si^2H(C^6H^7)^3$ soit $Si^2C^{18}H^{22}$.

En atomes : SiC^9H^{22}.

C'est du silicodécane.

Le second, bouillant à 213°-214°, est du silicium propyle.

SILICODÉCANE.

Form. :
Éq. $(C^6H^7)^3HSi^2 = Si^2C^{18}H^{22}$
At. $(C^3H^7)^3HSi = H-Si(C^3H^7)(C^3H^7)-C^3H^7$.

Syn. : Hydrure de silicodécyle.

Formé dans les conditions qui viennent d'être indiquées, en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2Si^2HCl^3}_{\text{Chloroforme silicié.}} + 3[\underbrace{C^6H^7Zn}_{\text{Zinc-propyle.}}]^2 = 3Zn^2Cl^2 + 2[\underbrace{Si^2H(C^6H^7)^3}_{\text{Silicodécane.}}]$$

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le brome transforme à froid ce corps en *bromure de silicium-tripropyle :*

$$Si^2H(C^6H^7)^3 + Br^2 = HBr + Si^2Br(C^6H^7)^3.$$

Le bromure de silicium tripropyle est un liquide jaune, fumant à l'air, bouillant à 215°.

L'air le détruit lentement.

L'ammoniaque aqueuse le transforme en hydrate de silicodécyle ou *tripropylsilicol* $Si^2(C^6H^7)^3O.HO$, en atomes $Si(C^3H^7)^{3\prime}OH$:

$$Si^2Br(C^6H^7)^3 + AzH^4OHO = AzH^4Br + Si^2(C^6H^7)^3O^2H.$$

Le tripropyle-silicol bout à 205°-208°.

L'acétate d'argent fournit un *acétate* bouillant à 212°-216° :

$$Si^2Br(C^6H^7)^3 + C^4H^3AgO^4 = AgBr + Si^2C^4H^3O^4(C^6H^7)^3.$$

Cet acétate se décompose à l'air en acide acétique et silicol, l'humidité atmosphérique le saponifiant :

$$Si^2C^4H^3O^4(C^6H^7)^3 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + Si^2(C^6H^7)^3O^2H.$$

SILICIUM PROPYLE.

Form. : { Éq. $(C^6H^7)^4Si^2$
At. $(C^3H^7)^4Si$.

Le second produit de la réaction du chloroforme silicié sur le zinc éthyle est le silicium propyle ou silicium tétrapropyle.

Il constitue le liquide bouillant à 213°-214°.

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique, soluble dans l'alcool et dans l'éther ordinaire.

COMPOSES MONOPHÉNYLÉS-TRIÉTHYLÉS.

SILICIUM PHÉNYLE-TRIÉTHYLE.

Form. : { Éq. $C^{12}H^5(C^4H^5)^3Si^2$
At. $C^6H^5(C^2H^5)^3Si$.

Formation. — Ce composé est obtenu en faisant réagir, vers 175°, le zinc éthyle sur le chlorure de silicium phényle $(C^{12}H^5)Si^2Cl^3$:

$$3[C^4H^5Zn]^2 + 2[(C^{12}H^5)Si^2Cl^3] = 3Zn^2Cl^2 + 2[(C^{12}H^5)(C^4H^5)^3Si^2].$$

C'est en réalité du chlorure de silicium phényle dans lequel 3Cl monovalents sont remplacés par trois radicaux alcooliques monovalents.

Préparation. — Le produit de la réaction est mélangé avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique pour dissoudre un précipité zincique qui se forme, puis on sépare un produit huileux avec de l'éther.

Après évaporation de l'éther, le produit huileux est lavé et distillé.

Il est séparé en 3 portions par la distillation : la plus importante bout à 230°, un second produit passe à 147°-152°, et un troisième vers 310°. Le premier produit est du silicium phényle-triéthyle. Le second paraît être du silicium éthyle (ce corps bout en effet à 153°), et le troisième du silicium diphényle, mais ces deux derniers corps n'ont point été isolés à l'état de pureté.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, dégageant à chaud une odeur d'essence de girofle. Il bout à 230° et possède un poids spécifique égal à 0,9042 à 0°.

Les acides sulfurique et azotique ne se combinent pas à ce corps, mais semblent en séparer le groupement phénylique.

Le chlore à froid donne un *silicium phényle-triéthyle monochloré* $C^{24}H^{19}Cl.Si^2$, bouillant à 260°-265°, en même temps que d'autres produits bouillant à plus basse température. Il en est du reste de même avec le brome, mais l'action est moins régulière. On détermine la réaction à chaud.

Ce chlorure est un liquide qui bout à 260°-265°, est insoluble dans l'eau ; ce liquide ne l'altère point ; son poids spécifique est égal à 1,0185. Il possède une odeur faible et brûle avec une flamme fumeuse bordée de vert en laissant de la silice.

Il n'est pas attaqué par l'acétate de potasse en solution alcoolique, même à 250° (Ladenburg, *Deutsch. chem. Ges.*, t. VII, p. 387), ce qui le différencie des siliciums éthyles chlorés.

§ 2

COMPOSÉS SILICIÉS MIXTES.

Les composés siliciés examinés jusqu'ici sont constitués par la combinaison de radicaux alcooliques avec le silicium. Ces radicaux, qui ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène, peuvent être les mêmes ou être différents.

La formule des composés étudiés est donc :

$$Si^2R'_{(1)}R'_{(2)}R'_{(3)}R'_{(4)} \text{ si les 4 radicaux sont différents, et si } R_{(1)}=R_{(2)}=R_{(3)}=R_{(4)} \text{ elle devient } Si^2R'^4.$$

Nous avons cependant étudié en même temps les corps liés d'une façon tout à fait intime à ces hydrosilicocarbures, en tant qu'ils en dérivent par des réactions simples et faciles à produire. Il est évident que cet ordre pourrait être modifié et qu'on aurait pu réunir dans un même groupe tous les composés siliciés de formule $Si^2R'^4$, et dans un groupe différent tous ceux dans lesquels R' est remplacé, soit par un corps simple monovalent, soit par un corps composé également monovalent.

Ces derniers produits sont qualifiés « dérivés mixtes du silicium ». Leur formule est, en remplaçant 1, 2, 3 fois R' par 1, 2 ou 3 corps simples monovalents, 1, 2 ou 3 composés monovalents :

$$Si^2R'R'R'X'_{(1)} \quad Si^2R'R'X'_{(1)}X'_{(2)} \quad Si^2R'X'_{(1)}X'_{(2)}X_{(3)}$$
$$X'_{(1)} \text{ pouvant égaler } X'_{(2)} \text{ et } X'_{(3)}.$$

Dans le silicium éthyle par exemple, 2 groupements C^4H^5 peuvent être remplacés par O^2.

Soit : $Si^2(C^4H^5)^2(C^4H^5)^2$ devenant $Si^2(C^4H^5)^2O^2$, ou en atomes $Si_{iv}(C^2H^5)^4$ deven $O=Si_{iv}=(C^2H^5)^2$.

De même C^4H^5 peut être remplacé par $C^4H^5O^2$, qui joue le même rôle au point de vue de la capacité de saturation.

Soit : $Si^2(C^4H^5)^4$ devenant $Si^2(C^4H^5)^2(C^4H^5O^2)^2$, ou en atomes $(C^2H^5)^2=Si=(C^2H^5O)^2$.

COMPOSÉS SILICOPENTYLIQUES.

Ces composés sont caractérisés par le terme $Si^2(C^4H^5)^{2''}$.

OXYDE DE SILICOPENTYLE.

$$\text{Form.} : \begin{cases} \text{Éq. } Si^2(C^4H^5)^2O^2 \\ \text{At. } Si(C^2H^5)^2O. \end{cases}$$

Syn. : Oxyde de silicium diéthyle.

Ce corps résulte de la combinaison de $(C^4H^5)^2Si^2$, radical non saturé, avec O^2, $(C^4H^5)^2O^2Si^2$, rentrant dans la formule générale X^4S^2.

C'est à MM. Friedel et Crafts que nous devons la connaissance de ce composé.

Formation. — Il est obtenu : 1° en faisant bouillir longtemps le silicium éthyle avec de l'acide azotique monohydraté dans un appareil à reflux. Toutes les pièces de l'appareil doivent être en verre, afin d'éviter l'action que l'acide azotique fumant exercerait sur les bouchons ou autres pièces de raccord.

Le produit de la réaction d'abord lavé à l'eau est repris par l'éther, dans lequel il est en grande partie soluble. La solution éthérée filtrée, et évaporée, laisse un résidu liquide visqueux, qui n'a pu être distillé (Friedel et Crafts).

On le dessèche dans le vide en présence d'acide sulfurique :

2° Par action de l'eau sur le chlorure de silicium diéthyle (Ladenburg).

3° Par action de l'acide iodhydrique sur le silicium diéthyle-dioxéthyle (Ladenburg). On chauffe le silicium diéthyle-dioxéthyle avec la solution iodhydrique. C'est dans cette réaction qu'il se forme le plus facilement :

$$Si^2(C^4H^5)^2(C^4H^5O^2)^2 \text{ ou plus simplement}$$
$$Si^2(C^4H^5)^4O^4 + 2HI = Si^2(C^4H^5)^2O^2 + 2C^4H^5I + H^2O^2.$$

Propriétés. — Ce corps est un liquide épais, ne se solidifiant pas même à $-15°$, et distillable sans décomposition au-dessus de 360°.

Il est insoluble dans l'eau, en présence de laquelle il conserve un aspect sirupeux, est peu soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther.

Traité par la potasse il donne de l'acide silico-propionique,

$$Si^2(C^4H^5)HO^4 = Si^2C^4H^6O^4.$$

SILICIUM DIÉTHYLE DIOXÉTHYLE.

Form. { Éq. $Si^2(C^4H^5)^2(C^4H^5O^2)^2 = Si^2(C^4H^5)^4O^4$
{ At. $Si(C^2H^5)^2(C^2H^5O)^2 = Si(C^2H^5)^4O^2$

$$\text{ou Si} \left\{ \begin{array}{l} (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)' - O \\ (C^2H^5)' - O. \end{array} \right.$$

Syn. : Éther silicodiéthylique.

Formation. — 1° Faire réagir le zinc éthyle, 1 molécule, en présence de sodium, sur la monochlorhydrine éthylsilicique.

Il y a formation de chlorure de zinc, d'éther silicopropionique et de sodium éthyle qui réagit sur l'éther silicopropionique;

2° Traiter l'éther silicique normal par le zinc éthyle et le sodium.

On obtient dans cette réaction, suivant les quantités relativement plus ou moins grandes de zinc éthyle, différents composés tels que l'éther silicopropionique, le silicium diéthyle-dioxéthyle, l'oxyde de silicoheptyle et d'éthyle, le silicum éthyle et l'hydrure de silicoheptyle.

Propriétés. — Le silicium diéthyle dioxéthyle est liquide, incolore, d'une odeur agréable; la densité à 0° = 0,8752.

Densité de vapeur par rapport à l'hydrogène, 173,9.

Poids molécuaire, 176.

Ce liquide est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'ammoniaque alcoolique n'agit pas sur lui, ce qui le différencie de l'éther silicopropionique.

Il résiste assez bien à l'action de la potasse concentrée, il n'est pas décomposé par l'acide sulfurique concentré; caractères qui s'ajoutent aux précédents pour le distinguer de l'éther silicopropionique.

Lorsqu'on fait agir sur lui la potasse concentrée, ce n'est qu'après quelques heures d'ébullition qu'on constate une décomposition partielle du silicium diéthyle-dioxéthyle; on voit alors la quantité de liquide huileux diminuer. Dans la solution alcaline se trouve de l'acide silicopropionique, en même temps qu'une petite quantité de silice.

Les chlorures acides en déplacent $C^4H^5O^2$:

$$Si^2(C^4H^5)^2(C^4H^5O^2)^2 + X'Cl = Si^2(C^4H^5)^2(C^4H^5O^2)Cl. + C^4H^5O^2X'.$$

Le chlorure acétique réagit sur le silicium diéthyle-dioxéthyle vers 200° : la réaction est déterminée en chauffant en tubes scellés, pendant plusieurs heures, du chlorure acétique avec un léger excès de silicium diéthyle-dioxéthyle. Il se forme alors de l'éther éthylacétique et un chlorure $Si^2(C^4H^5)^2(C^4H^5O^2)Cl$, fumant à l'air, bouillant à 146°-148°, brûlant avec une flamme verte.

L'eau décompose lentement ce chlorure en donnant une huile épaisse non chlorée. Les formules suivantes répondent à ces réactions :

$$\underbrace{(C^4H^5)^2(C^4H^5O^2)^2Si^2}_{\text{Silicium diéthyle-dioxéthyle.}} + \underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure acétique.}} = \begin{array}{l} = C^{12}H^{15}ClO^2Si^2 + C^8H^8O^4 \\ = (C^4H^5)^2(C^4H^5O^2)ClSi^2 + \underbrace{C^4H^4,C^4H^4O^4}_{\text{Éther acétique.}} \end{array}$$

M. Ladenburg a fait réagir aussi le chlorure benzoïque sur le silicium diéthyle-dioxéthyle : en opérant avec 2 molécules de chlorure benzoïque et 1 molécule de silicium diéthyle-dioxéthyle, à la température de 250°, il se forme de l'éther éthylbenzoïque et un chlorure bouillant à 128°-130°, de la formule $(C^4H^5)^2Cl^2Si^2$, rentrant par conséquent dans le type général des composés organo-métalliques saturés du silicium X^4Si^2.

Cette réaction s'exprime ainsi :

$$\underbrace{2(C^{14}H^5ClO^2)}_{\text{Chlorure benzoïque.}} + \underbrace{(C^4H^5)^2(C^4H^5O^2)^2Si^2}_{\text{Silicium diéthyle-dioxéthyle.}} = 2(C^4H^4,C^{14}H^6O^4) + (C^4H^5)^2Cl^2Si^2.$$

Ce chlorure est incolore, fume à l'air, et a une odeur qui rappelle celle du chlorure de silicium. Il est inflammable et brûle avec une flamme bordée de vert, en donnant un dépôt de silice; sa vapeur mélangée à l'air détone au contact d'un corps enflammé.

L'eau le décompose (comme elle décompose le composé obtenu par action du chlorure acétique et dont nous venons de parler) ; elle en sépare une matière sirupeuse non chlorée contenant du silicium, et qui brûle avec une flamme brillante en laissant de la silice.

La réaction est la suivante :

$$Si^2(C^4H^5)^2Cl^2 + H^2O^2 = 2HCl + (C^4H^5)^2\text{-}Si^2\text{-}O^2.$$

Ce chlorure est identique avec celui qui se forme par action de l'acide iodhydrique sur le silicium diéthyle-dioxéthyle dans un appareil à reflux. Le liquide sirupeux et huileux formé est séparé du liquide aqueux, lavé, séché et distillé. Entre 70° et 80°, il dégage de l'éther éthyliodhydrique, puis le thermomètre monte au-dessus de 300°, et à une température supérieure à celle de l'ébullition du mercure, le reste du liquide distille.

Ce produit a la composition et les propriétés de l'oxyde de silicium diéthyle ou oxyde de silicopentyle obtenu par MM. Friedel et Crafts.

COMPOSÉS SILICOHEPTYLIQUES.

Ces composés sont caractérisés par le groupement $Si^2(C^4H^5)^{3\prime}$.

Dans ce groupe de composés se rangent :

$Si^2(C^4H^5)^3H'$

$Si^2(C^4H^5)^{3\prime}Cl.' — Si^2(C^4H^5)^3Br.$

$Si^2(C^4H^5)'^3(O^2H)'$

$Si^2(C^4H^5)^{3\prime}(C^4H^5O^2)'$

et leurs dérivés.

HYDRURE DE SILICOHEPTYLE.

Form. $\left\{\begin{array}{ll} \text{Éq.} & Si^2(C^4H^5)^3H \\ \text{At.} & Si(C^2H^5)^3H = Si \left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H. \end{array}\right. \end{array}\right.$

Syn. : Hydrure de silicium triéthyle.

Formation. — 1° Il se produit, en même temps que du silicium éthyle, par une réduction limitée de l'éther silicique sous l'influence du zinc éthyle et du sodium (Ladenburg).

2° En vertu de la même réaction, lorsqu'on traite l'oxyde de silicoheptyle et d'éthyle par le zinc éthyle et le sodium; réaction violente qui s'accompagne d'un dégagement d'éthylène :

$$Si^2(C^4H^5)^3(C^4H^5O^2) + C^4H^5Na = C^4H^4 + C^4H^5NaO^2 + Si^2(C^4H^5)^3H.$$

Propriétés. — Liquide bouillant à 107° et d'une densité égale à 0,751 à 0°.

Densité de vapeur 118,4 le poids moléculaire étant 116.

Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré, tandis que l'acide sulfurique fumant l'attaque à froid, en dégage de l'acide sulfureux et forme de l'oxyde de silicium triéthyle :

$$2[Si^2(C^4H^5)^3H] + 2S^2O^6 = Si^4(C^4H^5)^6O^2 + 2S^2O^4 + H^2O^2.$$

L'acide azotique fumant l'attaque avec violence, la réaction peut même être explosive.

Le brome donne de l'acide bromhydrique et du bromure :

$$Si^2(C^4H^5)^3H + Br^2 = HBr + Si^2(C^4H^5)^3Br.$$

CHLORURE DE SILICOHEPTYLE.

Form. $\left\{\begin{array}{ll} \text{Éq.} & Si^2(C^4H^5)^3Cl \\ \text{At.} & Si(C^2H^5)^3Cl. \end{array}\right.$

Formation. — Chauffez, à 180°, du chlorure acétique avec de l'oxyde de silicoheptyle et d'éthyle. Il y a en même temps production d'éther éthylacétique :

$$(C^4H^5)^3(C^4H^5O^2)Si^2 + C^4H^3ClO^2 = C^4H^4,C^4H^4O^4 + (C^4H^5)^3Si^2Cl^2.$$

Propriétés. — Le chlorure de silicoheptyle est un liquide à odeur piquante et camphrée, fumant à l'air, d'une densité égale à 0,9249 à 0°, bouillant vers 143°, brûlant avec une flamme verte en laissant un résidu blanc.

L'hydrogène, produit par action de l'acide acétique sur l'amalgame de sodium, n'agit point sur ce chlorure.

L'eau ne le décompose que peu à peu et à la longue ; à froid l'alcool absolu semble ne pas agir sur lui.

L'ammoniaque, en solution aqueuse ou alcoolique, et l'aniline le décomposent immédiatement.

L'ammoniaque aqueuse donne, lorsqu'on a soin de la maintenir en excès et d'éviter tout échauffement, du triéthylsilicol :

$$(C^4H^5)^3Si^2Cl + AzH^4O.HO = AzH^4Cl + \underbrace{(C^4H^5)^3O^2HSi^2}_{\text{Triéthylsilicol}}.$$

S'il y a échauffement, il se produit de l'oxyde de silicium triéthyle :

$$2[(C^4H^5)^3Si^2Cl] + 2AzH^4O = 2AzH^4Cl + \underbrace{[(C^4H^5)^3Si^2]^2O^2}_{\text{Oxyde de silicium triéthyle}}.$$

L'azotate d'argent en sépare immédiatement le chlore à l'état de chlorure d'argent.

Le cyanure de mercure n'est pas attaqué, même à 270°, par la solution éthérée de ce chlorure.

BROMURE DE SILICOHEPTYLE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq.} & Si^2(C^4H^5)^3Br \\ \text{At.} & Si(C^2H^5)^3Br. \end{cases}$$

Formation. — On fait agir à froid le brome sur l'hydrure de silicoheptyle,

$$(C^4H^5)^3HSi^2 + Br^2 = HBr + (C^4H^5)^3Si^2\,Br.$$

Propriétés. — Ce bromure bout à 161° et se décompose lentement à l'air.

Les alcalis fixes et les carbonates alcalins le transforment en oxyde de silicium triéthyle :

$$2[(C^4H^5)^3BrSi^2] + 2KOHO = 2KBr + [(C^4H^5)^3Si^2]^2O^2 + H^2O^2.$$

L'ammoniaque aqueuse donne du silicol :

$$(C^4H^5)^3Si^2Br + AzH^4O,HO = AzH^4Br + (C^4H^5)^3O^2HSi^2.$$

La cause de ces différentes réactions est la liaison directe de l'hydrogène au silicium.

TRIÉTHYLSILICOL.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq.} & Si^2(C^4H^5)^3HO^2 \\ \text{At.} & Si(C^2H^5)^{3\prime}\text{-}(OH)' = Si \end{cases} \begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ O\,H' \end{cases}$$

Syn. : Alcool silicoheptylique. — Alcool silicotriéthylique. — Hydrate de silicoheptylique.

Formation. — 1° Par action de l'ammoniaque sur le chlorure de silicoheptyle, l'ammoniaque étant en excès. Il se forme, à peu près pur, en laissant tomber le chlorure goutte à goutte dans une solution d'ammoniaque refroidie (afin d'éviter la formation d'oxyde de silicium triéthyle) :

$$Si^2(C^4H^5)^3Cl + AzH^4O,HO = AzH^4Cl + Si^2(C^4H^5)^3HO^2;$$

2° Par action prolongée de l'acide acétique anhydre sur l'oxyde de silicoheptyle et d'éthyle à 250°.

Il se forme de l'acétate de silicoheptyle qu'on saponifie, en le faisant bouillir quelques instants avec une solution de carbonate alcalin, dans un appareil à reflux pour éviter les pertes :

$$(C^4H^5)^3(C^4H^5O^2)Si^2 + C^8H^6O^6 = (C^4H^5)^3Si^2.C^4H^3O^4 + C^4H^4.C^4H^4O^4$$
$$(C^4H^5)^3Si^2.(C^4H^3O^4) + NaO.CO^2 + HO = C^4H^3NaO^4 + (C^4H^5)^3Si^2HO^2 + CO^2.$$

Préparation. — Le triéthylsilicol étant produit par le second procédé de formation, on sépare la partie huileuse de la partie aqueuse qui contient en dissolution l'acétate de soude; on la lave, on la distille, la température de la distillation étant 154°, et la couche huileuse ayant été ainsi purifiée, le produit que l'on recueille est du triéthylsilicol pur.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, visqueux, à forte odeur de camphre; insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il est légèrement soluble dans les solution alcalines carbonatées et en est séparé par addition d'acide sulfurique.

La densité de vapeur a été trouvée expérimentalement égale à 124,3-134,8. La densité théorique est 132. Ce liquide est moins dense que l'eau, la densité à 0° égalant 0,8709. Il bout à 154°.

L'ensemble des propriétés chimiques de ce corps en fait un alcool. On a déjà, du reste, constaté dans la préparation de ce corps avec l'anhydride acétique et l'oxyde de silicoheptyle et d'éthyle la formation de l'acétate de silicoheptyle, lequel est en réalité un éther de cet alcool :

$$Si^2(C^4H^5)^3C^4H^3O^4 + H^2O^2 = (C^4H^5)^3HO^2,Si^2 + C^4H^4O^4.$$

Le chlorure acétique au contact du triéthylsilicol s'échauffe au bout de quelques instants. Il y a production d'acide chlorhydrique et d'éther acétique impur.

Le brome est sans action à froid.

A chaud il se forme de l'acide bromhydrique et un produit de substitution bromée non distillable.

Ce produit bromé n'est décomposé ni par l'eau, ni par les acétates alcalins, mais abandonne son brome à chaud à la potasse alcoolique.

Le produit résultant est huileux et ne présente point un point d'ébullition déterminé et constant.

Les métaux alcalins agissent comme sur les alcools :

$$(C^4H^5)^3HO^2Si^2 + Na = (C^4H^5)^3NaO^2Si^2 + H.$$

Le triéthylsilicolate se sépare au bout d'un certain temps en masse blanche amorphe. Il a été obtenu cristallisé (une fois) en prismes à 4 pans déliquescents, décomposables par l'eau chaude en triéthylsilicol.

Cet alcoolate, en solution éthérée, absorbe le gaz carbonique avec élévation de température. Le produit qui résulte de cette combinaison étant peu soluble dans l'éther, il se sépare à l'état amorphe et peut être purifié par lavage à l'éther. A l'air il attire l'humidité, dans le vide il abandonne du triéthylsilicol, et par calcination il laisse du carbonate de soude.

Ce composé serait donc un silicoheptyle carbonate de soude qui, en laissant du carbonate de soude, aurait perdu de l'oxyde de silicium hexéthyle :

$$2[(C^4H^5)^3NaO^2Si^2,C^2O^4] = [(C^4H^5)^3Si^2]^2O^2 + C^2Na^2O^6 + C^2O^4.$$

Action des acides sur le triéthylsilicol. — L'acide iodhydrique bouillant à 127°, c'est-à-dire celui dont la composition rapproche approximativement de $HI + 5{,}5H^2O^2$, donne à 200° de l'hydrure d'éthylène et de l'oxyde de silicium diéthyle :

$$(C^4H^5)^3HO^2Si^2 = (C^4H^5)^2Si^2O^2 + C^4H^6.$$

Il est évident que cette transformation ne peut être regardée comme la limite de l'action que pourrait exercer l'acide iodhydrique.

L'acide sulfurique et l'acide phosphorique anhydre le transforment en oxyde de silicium triéthyle ; l'acide sulfurique fumant le dissout à froid et le décompose à chaud. Il se forme de l'acide sulfureux, des gaz inflammables doués d'un grand pouvoir éclairant et de l'hydrogène ; si l'on arrête l'action de la chaleur, qu'on laisse refroidir et qu'on ajoute de l'eau, il se sépare de l'acide silicopropionique :

$$Si^2(C^4H^5)^3HO^2 + S^2O^6 = \underbrace{Si^2(C^4H^5)HO^4}_{\text{Ac. silicopropionique.}} + S^2O^4 + 2C^4H^4 + H^2$$

Les milieux oxydants, tels que les solutions d'acide chromique, de permanganate de potasse, n'exercent aucune action sur le triéthylsilicol.

L'*acétate de silicoheptyle*, fourni dans des conditions déjà indiquées, peut être considéré comme le produit de la combinaison de l'acide acétique avec le triéthylsilicol, 1 molécule d'eau étant éliminée.

Cet éther bout à 168°, a une odeur éthérée et camphrée. La densité à 0° est 0,9039. La densité de vapeur a été trouvée égale à 165,1, le poids moléculaire étant 174.

L'air humide le décompose peu à peu ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Saponifié par le carbonate de soude, il donne du triéthylsilicol et de l'acétate de soude.

OXYDE DE SILICOHEPTYLE ET D'ÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $Si^2(C^4H^5)^3(C^4H^5O^2)$
Atom. . . . . $Si(C^2H^5)^{3\prime} - O - C^2H^{5\prime}$.

Syn. : Silicium triéthyle monoxéthyle.

Formation. — Ce corps résulte de l'action prolongée du zinc éthyle et du sodium sur l'éther éthylsilicique normal,

$\left.\begin{array}{l}C^4H^4\\C^4H^4\\C^4H^4\end{array}\right\}Si^2O^4,4HO$, dérivé lui-même de l'acide silicique normal $Si^2O^4,2H^2O^2$.

La réaction est représentée par la formule suivante :

$$(C^4H^4)^4Si^2O^4,4HO + 3C^4H^5Na$$

ou

$$\underbrace{(C^4H^5O^2)^4Si^2}_{\text{Éther silicique.}} + 3C^4H^5Na = \underbrace{(C^4H^5)^3(C^4H^5O^2)Si^2}_{\text{Oxyde de silicoheptyle et d'éthyle.}} + 3C^4H^5NaO^2.$$

Ce composé ne peut être qualifié de silicium triéthylo-monoxéthyle, il doit être considéré comme de l'éther éthylsilicique normal dans lequel 3 fois $C^4H^5O^2$ auraient été remplacés par 3 fois C^4H^5, et non comme du silicium éthyle $(C^4H^5)^4Si^2$ dans lequel C^4H^5 auraient été remplacés par $C^4H^5O^2$.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, bouillant à 153°, dont l'odeur est à rapprocher de celle d'autres produits de décomposition de l'éther silicique.

Il est insoluble dans l'eau et soluble en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Densité à 0° = 0,8403. Densité de vapeur 161,6, le poids moléculaire étant 160.

Il est inaltérable à l'air, est décomposé par l'eau à 250°; mais ne l'est ni par l'ammoniaque, ni par l'aniline à cette température.

Dans le composé $(C^4H^5)^3(C^4H^5O^2)Si^2$ une partie du groupement, soit $C^4H^5O^2$ par exemple, peut être remplacée par un corps monovalent doué de la même capacité de saturation que $C^4H^5O^2$, que ce corps monovalent soit un corps simple ou un composé complexe ; c'est ainsi que Cl remplaçant $C^4H^5O^2$, on obtiendra un chlorure, le chlorure de silicoheptyle. C'est ainsi que l'eau agissant dans certaines conditions sur ce chlorure, en présence d'ammoniaque par exemple, le chlore se sépare pour se combiner à l'hydrogène et il y a formation de triéthylsilicol ; enfin, de même que le chlore a remplacé $C^4H^5O^2$, ce groupement peut être remplacé par H, d'où formation d'hydrure de silicoheptyle, carbure saturé analogue aux carbures forméniques.

COMPOSÉS SILICO-ACÉTIQUES.

On peut supposer de l'acide acétique dans lequel C^2 est remplacé par Si^2, soit $Si^2C^2H^4O^4$; et qualifier de dérivés silico-acétiques les dérivés de cet acide. Mais ces dérivés peuvent aussi être rattachés au silicium méthyle, si l'on remarque que dans $Si^2(C^2H^3)^4$ trois groupements monovalents sont théoriquement remplaçables par les composés doués de la même capacité de saturation, soit $Si^2(C^2H^3)(C^4H^5O^2)^3$; de plus, si on peut passer d'un corps de cette formule à un acide de formule $Si^2,C^2H^4O^4$, le composé $Si^2(C^2H^3)(C^4H^5O^2)^3$ devient un éther silico-acétique tribasique. De tels résultats ont été obtenus par M. Ladenburg. (*Ann. der. Chem. u. Pharm.*, t. CLXXIII, p. 143, et *Deuts. chem. Gesel.*, t. VI, p. 1029.)

ACIDE SILICO-ACÉTIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $Si^2C^2H^4O^4$
Atom. . . . . $SiCH^4O^2 = CH^3 - SiO^2H$.

Syn. : Acide méthylsilicique.

Formation. — 1° Faire réagir l'ammoniaque sur l'éther silico-acétique tribasique.
2° Faire réagir, en chauffant, une solution d'acide iodhydrique (solution bouillant à 127°) sur l'éther silico-acétique tribasique.

Propriétés. — Corps pulvérulent amorphe, insoluble dans l'eau ainsi que dans l'éther, soluble dans les alcalis concentrés; chauffé, il s'enflamme et laisse de la silice.

ÉTHER SILICO-ACÉTIQUE TRIBASIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $Si^2(C^2H^3)(C^4H^5O^2)^3$
Atom. . . . . $Si(CH^3)(OC^2H^5)^3$.

Cet éther est un composé saturé $Si^2C^2H^3 \begin{cases} C^4H^5O^2 \\ C^4H^5O^2 \\ C^4H^5O^2 \end{cases}$

comparable à C^4H^6 ou $Si^2C^2H^6$, chaque groupement $C^4H^5O^2$ étant comparable à C^2H^3, dans le silicium méthyle ou à H dans un carbure.

Formation. — Il se forme par action du zinc méthyle et du sodium sur l'éther silicique. L'opération demande à être faite avec certaines précautions, pour éviter la rupture des tubes scellés dans lesquels on opère. On chauffe successivement de

120° à 300°, en ouvrant de temps en temps les tubes pour laisser échapper les gaz :

$$(C^4H^5)^4(Si^2O^4,4HO) + (C^2H^3Zn)^2 = Si^2C^2H^3(C^4H^5O^2)^3 + Zn^2(C^2H^3)(C^4H^5O^2).$$

$$\text{En atomes } Si(OC^2H^5)^4 + Zn(CH^3)^2 = SiCH^3(OC^2H^5)^3 + ZnCH^3(OC^2H^5).$$

Propriétés. — C'est un liquide insoluble dans l'eau, qui cependant le décompose peu à peu, et soluble dans l'alcool. La densité à 0° = 0,9283. Il bout de 146° à 151°.

La densité de vapeur déterminée expérimentalement est 170,8, le poids moléculaire étant 178.

Les réactions générales de cet éther le rapprochent de son homologue supérieur, l'éther silicopropionique tribasique, qui a été étudié par MM. Friedel et Ladenburg.

L'acide iodhydrique le transforme en acide silico-acétique.

COMPOSÉS SILICOPROPIONIQUES.

Ces composés dérivent de l'acide silicopropionique, qui est de l'acide propionique dans lequel C^2 est remplacé par Si^2. Soit l'acide propionique $C^6H^6O^4$, l'acide silicopropionique sera $Si^2C^4H^6O^4$.

ACIDE SILICOPROPIONIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $Si^2C^4H^6O^4$
Formules { Atom. . . . . $SiC^2H^6O^2 = SiC^2H^5O^2H$.

Formation. — 1° En décomposant par une solution d'acide iodhydrique (distillant à 127°) de l'éther silicopropionique tribasique, il se forme en même temps de l'eau et de l'éther éthyliodhydrique :

$$\underbrace{Si^2C^4H^6(C^4H^5O^2)^3}_{\text{Ether éthyle-silicopropionique tribasique.}} + 3HI = \underbrace{Si^2C^4H^6O^4}_{\text{Ac. silicopropionique.}} + 3C^4H^5I + H^2O^2.$$

2° En traitant le même éther par la potasse concentrée à chaud.

Il y a formation d'acide silicopropionique qu'on sépare en neutralisant la potasse par l'acide chlorhydrique, ou, ce qui vaut mieux, en ajoutant du chlorhydrate d'ammoniaque.

Qu'on suive le premier ou le second procédé de préparation, l'acide silicopropionique est toujours mélangé d'une petite quantité de silice.

Propriétés. — L'acide silicopropionique se sépare alors sous forme d'un précipité blanc semblable à un précipité d'hydrate de silice ; ce précipité est recueilli sur un filtre et séché dans le vide sulfurique.

C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans la solution chaude de

carbonate de soude, soluble dans les lessives de potasse concentrées, et précipitable de cette solution par addition d'acide chlorhydrique.

Chauffée elle brûle et noircit.

Examinons maintenant quelles sont les conditions de formation et les propriétés de deux des éthers de cet acide, l'éther méthylsilicopropionique tribasique, l'éther éthylsilicopropionique tribasique.

ÉTHER MÉTHYLSILICOPROPIONIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $Si^2C^4H^5(C^2H^3O^2)^3$
Atom. . . . . $SiC^2H^5(OCH^3)^3$.

Formation. — Le zinc éthyle, en présence du sodium, réagissant avec l'aide d'une douce chaleur sur l'éther méthylsilicique produit de l'éther méthylsilicopropionique. Dans cette réaction le zinc éthyle n'agit pas seulement comme réducteur, mais il y a une substitution réelle entre C^4H^5 et $C^2H^3O^2$. Soit de l'éther méthylsilicique $(C^2H^2)^4Si^2O^4,4HO$ qu'on peut écrire $(C^2H^3)^4Si^2O^8$.

La réaction sera

$$(C^2H^3)^4Si^2O^8 - C^2H^3O^2 + C^4H^5 = (C^4H^5)(C^2H^3)^3Si^2O^6, \text{ ou } Si^2C^4H^5(C^2H^3O^2)^3$$
$$\text{ou } Si^2(C^2H^3O^2)^4 + (C^4H^5Zn)^2 = Si^2(C^4H^5)(C^2H^3O^2)^3 + Zn^2C^4H^5,C^2H^3O^2.$$

L'éther méthylsilicopropionique tribasique formé sera séparé par distillation fractionnée.

Propriétés. — Liquide bouillant à 125-126°, et insoluble dans l'eau.

Densité à 0° = 0,9747.

Densité de vapeur 146,9, la théorie indiquant 150.

Il a des propriétés analogues à celles de l'éther éthylsilicopropionique tribasique, tout en étant plus stable.

L'acide iodhydrique, distillant à 127°, le transforme sous l'influence de la chaleur en acide silicopropionique, éther méthyliodhydrique et eau, réaction déjà indiquée pour préparer l'acide silicopropionique.

ÉTHER ÉTHYLSILICOPROPIONIQUE TRIBASIQUE.

Form. { Éq. $Si^2C^4H^5(C^4H^5O^2)^3$
At. $SiC^2H^5(C^2H^5O)^3$.

Syn. : Éther silicopropionique, éther orthosilicopropionique.

Formation. — 1° La même réaction qui a donné naissance à l'éther méthylsilicopropionique tribasique, produira l'éther éthylsilicopropionique tribasique en remplaçant l'éther méthylsilicique par l'éther éthylsilicique.

2° Par action du zinc éthyle en présence de sodium sur la monochlorhydrine éthylsilicique $Si^2(C^4H^5O^2)^3Cl$:

$$2[Si^2(C^4H^5O^2)^3Cl] + [C^4H^5Zn]^2 = Zn^2Cl^2 + 2[Si^2C^4H^5(C^4H^5O^2)^3].$$

Préparation. — On prépare cet éther en faisant réagir une molécule de zinc éthyle sur 2 molécules de monochlorhydrine éthylsilicique. Lorsqu'on mélange les deux corps, aucune réaction ne se produit, même en chauffant ; mais si l'on ajoute peu à peu du sodium en chauffant doucement, un vif dégagement gazeux est aussitôt constaté. Les gaz dégagés sont d'abord de l'éther éthylchlorhydrique, puis des gaz non chlorés, parmi lesquels l'hydrure d'éthylène. Le mélange contient finalement du zinc en poudre, du chlorure de sodium et de l'éther silicopropionique.

Le dégagement gazeux cessant, on distille, on fractionne le produit et, après plusieurs fractionnements, on recueille ce qui passe à 158°-160°.

Propriétés. — Cet éther est un liquide d'une odeur semblable à celle de l'éther éthylsilicique. Insoluble dans l'eau, il est miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther.

La densité à 0° égale 0,9207. Il bout à 158°,5 ; la densité de vapeur a été trouvée égale à 6,92, la théorie indiquant pour la formule 6,55.

L'air sec n'agit pas sur cet éther ; il est en effet doué d'une telle stabilité que l'acide azotique ne l'oxyde complètement qu'au-dessus de 200°.

L'eau en sépare peu à peu de l'alcool et donne des corps dont le point d'ébullition est plus élevé que celui de l'éther silicopropionique ; ces dérivés sont vraisemblablement des polysilicates.

L'acide azotique ne l'oxyde, comme il a été dit, qu'au-dessus de 200°.

L'acide sulfurique concentré le décompose.

L'acide iodhydrique aqueux, sous l'influence d'une chaleur même modérée, donne de l'éther iodhydrique, de l'acide silicopropionique et de l'eau.

Le chlorure de phosphore, à une douce chaleur, l'attaque et donne de l'éther chlorhydrique, de l'oxychlorure de phosphore et un produit chloré bouillant de 148° à 153°. Ce corps n'a point été obtenu pur et semble être de l'éther silicopropionique tribasique, dans lequel $C^4H^5O^2$ est remplacé par Cl :

$$Si^2C^4H^5(C^4H^5O^2)(C^4H^5O^2)(C^4H^5O^2) \text{ devenant : } Si^2C^4H^5(C^4H^5O^2)Cl.$$

La formule de réaction est

$$Si^2C^4H^5(C^4H^5O^2)^3 + PCl^5 = C^4H^5Cl + PO^2Cl^3 + Si^2C^4H^5(C^4H^5O^2)^2Cl.$$

Le chlorure acétique fournit, mais très difficilement, un composé trichloré qu'on peut considérer comme un hydrure de silicopropylène trichloré $Si^2C^4H^5Cl^3$.

Soit : C^6H^8 { Hydrure de propylène — $Si^2C^4H^8$ hydrure de silicopropylène.

$C^6H^5Cl^3$ { Hydrure de. . . . propylène trichloré — $Si^2C^4H^5Cl^3$ { Hydrure de silicopropylène trichloré.

Le chlorure benzoïque agit de même.

Il se forme dans le premier cas de l'éther acétique, dans le second de l'éther benzoïque :

$$Si^2C^4H^5(C^4H^3O^2)^3 + 3C^4H^3ClO^2 = Si^2C^4H^5Cl^3 + 3(C^4H^4.C^4H^4O^4)$$
$$Si^2C^4H^5(C^4H^3O^2)^3 + 3C^{14}H^5ClO^2 = Si^2C^4H^5Cl^3 + 3(C^4H^4.C^{14}H^6O^4).$$

Ce chlorure est liquide, bout vers 100°, fume à l'air et est décomposable par l'eau.

Il brûle avec une flamme verte en laissant de la silice. Il réagit sur l'alcool absolu.

L'eau, la solution d'ammoniaque le décomposent vivement en acides chlorhydrique et silicopropionique :

$$Si^2C^4H^5Cl^3 + 2H^2O^2 = 3HCl + Si^2C^4H^6O^4.$$

La solution alcoolique de gaz ammoniac le décompose partiellement. La solution alcoolique de potasse agit de même. La potasse très concentrée et chaude le décompose rapidement; il y a formation de deux couches toutes deux solubles dans l'eau, qui en sépare une petite quantité d'un produit huileux et dissout, grâce à la potasse, l'acide silicopropionique.

En négligeant les quelques gouttelettes du produit huileux formé, on peut admettre que le dédoublement est conforme à la formule suivante :

$$Si^2(C^4H^5)(C^4H^3O^2)^3 + 2H^2O^2 = Si^2C^4H^6O^4 + 3C^4H^4O^2.$$

Silico-allyle. — On a qualifié de silico-allyle le composé incomplet $Si^2(C^4H^5)$, comparable à C^6H^5.

Le groupement $Si^2(C^4H^5)$, trivalent comme C^6H^5, forme avec $3C^4H^3O^2$ l'éther silicopropionique tribasique.

$$Si^2(C^4H^5)\left\{\begin{array}{l}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{array}\right.$$ serait alors la triéthyline d'une glycérine dans laquelle C^2 est remplacé par Si^2.

COMPOSÉS SILICOBENZOÏQUES.

Ces différents composés dérivent de l'acide silicobenzoïque $Si^2C^{12}H^6O^4$, lequel présente la formule de l'acide benzoïque en supposant C^2 remplacé par Si^2.

ACIDE SILICOBENZOÏQUE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{l}\text{Éq. } Si^2C^{12}H^6O^4\\\text{At. } SiC^6H^5.O^2H.\end{array}\right.$$

Formation. 1° On traite par l'ammoniaque le chlorure de silicium phényle ; on a d'une part du chlorure d'ammonium, de l'autre de l'acide silicobenzoïque.

$$Si^2C^{12}H^5.Cl^3 + 3AzH^4O.HO = 3AzH^4Cl + Si^2C^{12}H^6O^4 + H^2O^2.$$

2° Ou encore, l'éther triéthylique du silicium phényle (éther orthosilicobenzoïque) par l'acide iodhydrique :

$$Si^2C^{12}H^5(C^4H^5O^2)^3 + 3HI = 3C^4H^5I + Si^2C^{12}H^6O^4 + H^2O^2.$$

3° Il est formé par fixation d'eau sur l'anhydride silico-benzoïque :

$$(Si^2C^{12}H^5O^2)^2O^2 + H^2O^2 = 2Si^2C^{12}H^6O^4.$$

Les acides obtenus par les procédés 1° et 2° paraissent identiques, mais celui obtenu avec l'acide iodhydrique doit être purifié par action répétée de l'ammoniaque et par des lavages à l'eau bouillante.

Propriétés. — L'acide silicobenzoïque est amorphe, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther.

Il est fusible à 92°.

La solution aqueuse ou alcoolique de potasse le dissout bien. Si la dissolution de potasse est faite dans l'alcool absolu et qu'on y fasse passer un courant de gaz carbonique, on filtre pour séparer le carbonate de potasse.

La liqueur filtrée laisse par évaporation un résidu d'abord épais et visqueux qui se transforme ensuite en une masse solide friable.

Cette substance, lavée à l'eau, séchée à 100°, a pour formule $(Si^2C^{12}H^5O^2)^2O^2$; c'est l'*acide silicobenzoïque anhydre*, dont nous avons parlé plus haut.

Cet anhydride est soluble dans l'éther, très légèrement soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'eau.

Chauffé à l'air, il donne un liquide fluide qui, chauffé davantage, dégage des vapeurs combustibles et laisse un résidu volumineux et léger.

Chauffé avec de la potasse, cet acide abandonne de la benzine.

CHLORURE DE CHLOROSILICOBENZOL.

Form. { Éq. $Si^2C^{12}H^5Cl^3$
At. $SiC^6H^5Cl^3$.

Syn. : Trichlorure de silicium phényle.

Formation. — On chauffe plusieurs heures à 300°, en tubes scellés, 2 parties de mercure phényle et 1 partie de chlorure de silicium.

Après plusieurs distillations du contenu des tubes, on a un liquide bouillant à 197°-198°.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, bouillant à 197°, fumant à l'air et à faible odeur de chlorure de silicium.

La double densité de vapeur par rapport à l'hydrogène est 219,8, le poids moléculaire étant 211,5.

Il est décomposé lentement par l'eau et rapidement par l'ammoniaque en chlorure d'ammonium et acide silicobenzoïque.

L'alcool absolu le décompose et fournit l'éther orthosilicobenzoïque.

ÉTHER ORTHOSILICOBENZOIQUE.

Form. { Éq. $Si^2C^{12}H^5(C^4H^5O^2)^3$.
At. $SiC^6H^5(C^2H^5O)^3$.

Syn. : Silicobenzoate d'éthyle, ou éther phényl-silicium-triéthylique.

Formation. — Cet éther résulte de l'action de l'alcool absolu sur le chloro-silico-benzol :

$$Si^2C^{12}H^5Cl^3 + 3C^4H^6O^2 = 3HCl + Si^2C^{12}H^5(C^4H^5O^2)^3.$$

Propriétés. — C'est un liquide incolore, à odeur éthérée (l'odeur est à la fois piquante, peut-être par suite de la présence d'un peu de chlorure non décomposé). La densité à 0° égale 1,0133; à 10° égale 1,0055. Il bout à 237° (Fittig, 235°).

Comme d'autres éthers siliciques, sous l'influence de l'eau, il donne des produits condensés ou éthers polybenzoïques.

Nous savons qu'avec l'acide iodhydrique il donne un acide silicobenzoïque qui semble être le même que celui obtenu avec le chlorure.

COMPOSÉS SILICOTOLYLIQUES.

Il existe entre l'acide toluique et l'acide silicotoluique ou silicotolylique les mêmes rapports qu'entre l'acide benzoïque et l'acide silicobenzoïque.

L'acide silicotolylique est de l'acide toluique dans lequel Si^2 remplace C^2.

$C^{16}H^8O^4$	$Si^2C^{14}H^8O^4$.
Acide toluique.	Acide silicotolylique.

De même que l'on a obtenu dans la série silico-benzoïque un trichlorure de silicium-phényle et un anhydride silicobenzoïque, de même dans la série silicotoluique nous constatons l'existence des deux mêmes dérivés.

ACIDE SILICOTOLYLIQUE.

Form. { Éq. $Si^2C^{14}H^8O^4$
At. $SiC^7H^8O^2 = SiC^7H^7.O^2H$.

Formation. — L'eau décompose lentement le chlorure de chlorosilicotoluol; avec l'ammoniaque la décomposition est rapide. Il y a formation d'acide silicotolylique :

$$Si^2C^{14}H^7Cl^3 + 3AzH^4OHO = 3AzH^4Cl + Si^2C^{14}H^8O^4 + H^2O^2.$$

Propriétés. — Dans cette réaction, il se produit un corps soluble dans l'éther

qui, par évaporation, laisse une masse blanche, translucide. Cette masse, séchée à 100°, est un mélange d'acide silicotolylique $Si^2C^{14}H^8O^4$ et d'anhydride silicotolylique $(Si^2C^{14}H^7O^2)^2O^2$; à 200°, il est transformé complètement en anhydride.

L'acide silicotolylique est facilement soluble dans la potasse quand il n'a pas été trop chauffé en le desséchant.

Chauffé, il brûle en laissant un résidu de silice et du charbon.

TRICHLORURE DE SILICIUM TOLYLE.

Form. { Éq. $Si^2C^{14}H^7Cl^3$
At. $SiC^7H^7Cl^3$.

Syn. : Chlorure de chlorosilico-toluol.

Formation. — On chauffe à 320° environ, en tubes scellés, molécules égales de mercure ditolyle (fusible à 238°, var. para) et de chlorure de silicium.

Après réaction, on isole par distillation fractionnée un produit bouillant à 215°-220°, et répondant à la formule $Si^2C^{14}H^7Cl^3$.

Propriétés. — Liquide incolore, bouillant à 215°-220°, dont l'odeur ressemble à celle du chlorure de silicium. Il est soluble dans l'éther.

Ce corps répand des fumées à l'air.

Il est décomposé lentement par l'eau, rapidement par l'ammoniaque; le corps insoluble dans l'eau qui se forme est de l'acide silicotolylique.

CHAPITRE V

RADICAUX DE LA CINQUIÈME SÉRIE.

Radicaux dérivés de l'antimoine, de l'arsenic et du phosphore.

Formule générale MR^5.

I

Radicaux dérivés de l'antimoine. Stibines.

L'étude des combinaisons organiques de l'antimoine, ou *stibines*, établit entre l'antimoine, l'arsenic, le phosphore et l'azote des affinités encore plus manifestes que celles qui peuvent être déduites de l'étude des composés minéraux.

L'hydrogène antimonié conduit à supposer l'existence de différents radicaux organométalliques dérivant de l'antimoine, l'hydrogène de l'hydrure d'antimoine étant remplacé successivement par 1, 2, 3, composés semblables ou différents. En fait, on constate l'existence de radicaux organo-métalliques de l'antimoine résultant du remplacement de 3 équiv. d'hydrogène de cet hydrure par 3 résidus alcooliques, mais les deux premiers termes n'existent point. En représentant le résidu alcoolique par M, on constate que MH^2Sb n'existe pas; il en est de même de M^2HSb. Les composés de formule M^3Sb existent; cependant Buckton a obtenu un produit dont la composition est M^4Sb, mais M^4Sb pourrait parfaitement être un mélange de M^3Sb et de M^5Sb, car ce dernier terme, qui répond à la limite de saturation, a été préparé par Buckton. On connaît en effet la Pentaméthylstibine $(C^2H^3)^5Sb$, qui bout de 96° à 100° (Buckton).

L'existence de ce dernier composé établit donc la pentavalence de l'antimoine. Les stibines les plus simples seront des stibines tertiaires. Elles se forment par action de l'antimoine ou des antimoniures alcalins sur les éthers iodhydriques.

Ces stibines tertiaires, en se combinant à un éther iodhydrique, donneront les

composés saturés qu'on peut représenter par la formule générale suivante : $M^3Sb + MI = M^4SbI$. L'iode peut être remplacé par un autre corps simple. De même, en supposant une stibine tertiaire en présence d'un halogène, leur combinaison donnera un produit saturé qui, avec l'iode, par exemple, serait M^3SbI^2, composé rentrant dans le type général M^5X.

De telles combinaisons sont à rapprocher de celles que donnent l'azote, le phosphore, l'arsenic, mais les différences qui séparent les produits arsenicaux organiques des produits azotés analogues sont moindres que celles que nous constatons pour les dérivés antimoniaux. Nous venons de dire qu'il n'existait point de stibine secondaire; on connaît cependant des composés organo-métalliques de l'antimoine dans lesquels deux restes alcooliques sont combinés à un équivalent d'antimoine. En réalité ces produits sont d'un autre ordre, ils sont à rapprocher du cacodyle $[(C^2H^3)^2As]^2$ et doivent être considérés comme dérivant d'un produit plus condensé que l'hydrure d'antimoine, soit $SbH^3 + SbH^3 - H^2 = Sb^2H^4$. C'est d'un corps de cette formule qu'on peut considérer comme dérivée la diamylstibine $(C^{10}H^{11})^2Sb$, qu'il convient d'écrire $[(C^{10}H^{11})^2Sb]^2$, absolument comme la cacodyle est $[(C^2H^3)^2As]^2$.

De l'étude de ces différents composés il résulte que l'antimoine est tantôt triatomique, tantôt pentatomique; conséquence qui n'a rien de bien étonnant, l'atomicité étant chose relative, et les corps devant être considérés comme doués d'une valence qui n'a rien d'absolu, si ce n'est une certaine périodicité dans la valence. En fait, l'atomicité d'un corps est égale soit à $2n$, soit à $2n + 1$, n étant un nombre quelconque.

On arrive à expliquer l'existence de ces différents composés par d'autres considérations : les atomistes admettent que dans une molécule du radical diamylstibine $[(C^{10}H^{11})^2Sb]^2$ il y a échange de 1 ou de 3 atomicités entre les atomes d'antimoine, ce qui revient à admettre que l'antimoine est à la fois triatomique et pentatomique.

On représente alors la constitution de ce radical organo-métallique comme il suit :

$$\begin{matrix} C^{10}H^{11} \diagdown \\ C^{10}H^{11} \diagup \end{matrix} Sb \atop \begin{matrix} C^{10}H^{11} \diagdown \\ C^{10}H^{11} \diagup \end{matrix} Sb \quad (\text{liées par } |) \qquad \text{ou par} \qquad \begin{matrix} C^{10}H^{11} \diagdown \\ C^{10}H^{11} \diagup \end{matrix} Sb \atop \begin{matrix} C^{10}H^{11} \diagdown \\ C^{10}H^{11} \diagup \end{matrix} Sb \quad (\text{liées par } |||)$$

La dernière formule aussi bien que la première rendrait compte de l'existence de l'oxyde de cette stibine.

Car on pourrait écrire, en faisant le carbone égal à 12 et l'oxygène à 16 :

$$\left.\begin{matrix} C^5H^{11} \diagdown \\ C^5H^{11} \diagup \end{matrix} Sb \atop \begin{matrix} C^5H^{11} \diagdown \\ C^5H^{11} \diagup \end{matrix} Sb \right\rangle O \qquad \text{ou encore} \qquad \left.\begin{matrix} C^5H^{11} \diagdown \\ C^5H^{11} \diagup \end{matrix} Sb \atop \begin{matrix} C^5H^{11} \diagdown \\ C^5H^{11} \diagup \end{matrix} Sb \right\rangle O \quad (Sb \, || \, Sb)$$

On devrait donc pouvoir obtenir des combinaisons de la diamylstibine avec 1 ou 3 atomes d'un corps monoatomique comme le chlore, c'est-à-dire des corps de la formule R^2SbCl et R^2SbCl^3, soit :

$$\begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{matrix} > Sb \atop | \atop \begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{matrix} > Sb \quad + Cl^2 = 2\,[(C^5H^{11})^2\,Sb.Cl$$

ou

$$\begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{matrix} > Sb \atop ||| \atop \begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{matrix} > Sb \quad + 3Cl^2 = 2\,[(C^5H^{11})^2\,Sb.Cl^3]$$

La première de ces deux combinaisons serait à comparer au chlorure de cacodyle; la seconde serait à rapprocher du trichlorure de cacodyle $(C^2H^3)^2As.Cl^3$.

Ces combinaisons, dont l'existence est indiquée par les considérations purement théoriques qui précèdent, ne sont point connues.

COMPOSÉS MÉTHYLÉS.

Les dérivés méthyliques de l'antimoine sont la diméthylstibine $[(C^2H^3)^2Sb]^2$;

La triméthylstibine $(C^2H^3)^3Sb$;

Le tétraméthylstibonium $(C^2H^3)^4Sb$;

La pentaméthylstibine $(C^2H^3)^5Sb$.

Le dernier de ces composés est saturé.

La diméthylstibine et le tétraméthylstibonium ne sont point connus à l'état libre. L'existence de la diméthylstibine n'est même qu'imparfaitement établie.

DIMÉTHYLSTIBINE.

Formules { Équiv. . . . . $[(C^2H^3)^2Sb]^2$.
Atom . . . . $(CH^3)^2Sb - Sb(CH^3)^2$.

Ce corps, dont la formule est semblable à celle du cacodyle $[(C^2H^3)^2As]^2$, n'est point connu. Son oxyde semble cependant exister dans les produits de l'oxydation à l'air de la triméthylstibine. Car, l'hydrogène sulfuré gazeux traversant une solution du produit oxydé qui dérive de la triméthylstibine, y détermine un précipité jaune ayant l'aspect du sulfure de cadmium et de la formule $[(C^2H^3)^2Sb]^2S^6$ ou $(C^2H^3)^2Sb.S^3$. Ce sulfure est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, un peu soluble dans l'éther. Il se conduit comme un sulfure acide et se dissout dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Un acide ajouté à cette solution l'en précipite.

Il fond au-dessous de 100° et dégage en élevant la température des vapeurs spontanément inflammables (Landolt).

TRIMÉTHYLSTIBINE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^3Sb$
Atom. . . . . $(CH^3)^3Sb$.

Syn. : stibméthyle, antimoniure de méthyle.
Ce corps a été découvert par Landolt.

Formation. — Il se forme par la réaction d'un antimoniure alcalin sur de l'éther méthyliodhydrique :

$$K^3Sb + 3C^2H^3I = 3KI + (C^2H^3)^3Sb.$$

Préparation. — On distille dans une petite cornue de l'éther méthyliodhydrique et un alliage contenant 4 parties d'antimoine et 1 partie de sodium pulvérisé et mélangé avec environ son volume de sable quartzeux. La réaction est assez vive; l'iodure de méthyle se volatilise d'abord, puis la triméthylstibine. Mais la séparation de ces deux corps étant difficile, on fait passer les vapeurs dans un flacon contenant de l'eau et traversé par un courant de gaz carbonique; la triméthylstibine s'unit bientôt à l'éther iodhydrique et donne de l'iodure de stibméthylium. Cet iodure de stibméthylium est séparé de l'eau et, après avoir été séché, distillé sur de l'antimoniure de sodium ou de potassium en agissant dans le gaz carbonique.
Le produit obtenu est rectifié de nouveau dans du gaz carbonique sec.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, très pesant, odorant, dont l'odeur se rapproche de celle de l'oignon, et dont les combinaisons sont douées d'une amertume marquée. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool faible, mais soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu, le sulfure de carbone et l'éther.
Il bout à 80°6.
La densité à 15° est égale à 1,523.
Exposé à l'air, il s'oxyde, donne d'abondantes fumées blanches et peut même prendre feu. La flamme est blanche et il se dépose de l'antimoine métallique.
La vapeur de triméthylstibine, étant répandue dans de l'hydrogène, lui communique la propriété de s'enflammer spontanément.
Elle s'unit non seulement à l'oxygène, mais au soufre, au chlore, au brome et à l'iode.
En qualité de radical non saturé, elle se combine aux éthers iodhydriques.
En solution alcoolique elle réduit les sels d'or et d'argent.

Dérivés formés avec les halogènes.

CHLORURE DE TRIMÉTHYLSTIBINE $(C^2H^3)^3Sb.Cl^2$. Ce chlorure ne peut être obtenu par action directe du chlore sur la triméthylstibine; la réaction serait trop vive, et il y aurait inflammation de la triméthylstibine.

Formation. — 1° En faisant agir le chlore sur une solution de triméthylstibine dans le sulfure de carbone.

2° En traitant l'oxyde de triméthylstibine par l'acide chlorhydrique :

$$[(C^2H^3)^3Sb.]O^2 + 2HCl = H^2O^2 + (C^2H^3)^3SbCl^2.$$

3° En chauffant en tube scellé la triméthylstibine avec l'acide chlorhydrique :

$$(C^2H^3)^3Sb + 2HCl = (C^2H^3)^3SbCl^2 + H^2.$$

4° En traitant le chlorure d'antimoine par le mercure-méthyle (Buckton) :

$$SbCl^3 + 2[(C^2H^3)^2Hg^2] = (C^2H^3)^3SbCl^2 + (C^2H^3)Hg^2Cl + Hg^2.$$

Propriétés. — Le chlorure de triméthylstibine cristallise dans le système rhomboédrique.

C'est un corps inodore, très peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau bouillante.

On peut l'obtenir en fins cristaux aiguillés par dissolution dans l'alcool.

Il est susceptible de se combiner à l'oxyde de triméthylstibine à équivalents égaux pour donner un *oxychlorure* bien défini, $(C^2H^3)^3SbO^2(C^2H^3)^3SbCl^2$.

L'oxychlorure est cristallisé en octaèdres réguliers brillants, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Ces cristaux s'obtiennent en évaporant une solution contenant 1 équiv. d'oxyde pour 1 équiv. de chlorure.

Bromure de triméthylstibine $(C^2H^3)^3SbBr^2$. La préparation de ce corps est comparable à celle du chlorure.

Il est en cristaux isomorphes avec ceux du chlorure, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. On obtient les cristaux par refroidissement de la solution aqueuse bouillante.

Il existe aussi un *oxybromure* dont la formule est à rapprocher de celle de l'oxychlorure. En effet, la formule de ce corps est $(C^2H^3)^3SbO^2(C^2H^3)^3SbBr^2$; il est peu soluble dans l'alcool.

Iodure de triméthylstibine $(C^2H^3)^3SbI^2$. 1° *Formation.* Faire agir une solution alcoolique d'iode sur une solution également alcoolique de triméthylstibine.

2° En faisant réagir l'éther méthyliodhydrique sur l'antimoine, en tubes scellés, à 140°.

Préparation. — Comme l'iode enflammerait la triméthylstibine, on opérera les deux corps étant en solution alcoolique.

L'iode est décoloré et il se dépose, la solution étant assez concentrée, une masse volumineuse de cristaux aiguillés et très fins d'iodure de triméthylstibine.

Propriétés. — Cet iodure se dissout facilement dans l'eau bouillante ou dans l'alcool, très peu dans l'éther.

Il se dépose de sa solution aqueuse en prismes à 6 pans qui prennent peu à peu une teinte jaune.

Chauffé dans le gaz carbonique, il fond à 107° ; à plus haute température, il se décompose en un produit jaune liquide d'odeur désagréable et qui se solidifie à l'air, et en une masse jaune orange peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Il existe un *oxyiodure*, à rapprocher comme formule des oxychlorure et oxybromure, dont la formule est $(C^2H^3)^3SbO^2(C^2H^3)^3SbI^2$.

Il cristallise en octaèdres jaune citron.

Oxyde de triméthylstibine $(C^2H^3)^3SbO^2$, en atomes $(CH^3)^3Sb{=}O$. L'oxydation lente de la triméthylstibine ne fournit pas à l'état de pureté l'oxyde de ce radical, l'oxyde ainsi obtenu étant mélangé d'oxyde de diméthylstibine. Nous ferons remarquer que le même fait a déjà été constaté pour d'autres radicaux. On devra donc employer un procédé détourné.

Préparation. — On traite le sulfate de triméthylstibine (qu'on peut obtenir facilement par action du sulfate d'argent sur l'iodure de triméthylstibine), par la baryte.

L'excès de baryte est séparé par l'acide carbonique ; après filtration, on évapore à sec et l'on reprend par l'alcool, qui, après évaporation, laisse l'oxyde en masses cristallines radiées.

Propriétés. — Cet oxyde est insoluble dans l'éther. Il agit sur l'oxyde d'argent comme l'ammoniaque.

Il le dissout, et donne une liqueur alcaline brune.

Une solution d'oxyde de triméthylstibine est transformée par l'hydrogène sulfuré en sulfure de triméthylstibine :

$$(C^2H^3)^3Sb,O^2 + 2HS = H^2O^2 + (C^2H^3)^3Sb,S^2.$$

Il donne de même avec l'acide chlorhydrique du chlorure et de l'eau :

$$(C^2H^3)^3SbO^2 + 2HCl = H^2O^2 + (C^2H^3)^3SbS^2.$$

Il précipite l'acétate de plomb, le sulfure de cuivre et l'azotate mercureux ; il n'agit point sur les persels de mercure et le chlorure de platine. Il réduit à chaud l'azotate d'argent.

Il se combine directement avec les acides, mais ne se combine point à l'acide carbonique.

Azotate de triméthylstibine $(C^2H^3)^3SbO^2,2AzO^5$, en atomes $(CH^3)^3Sb(AzO^3)^2$. Ce sel se forme : 1° par neutralisation de l'oxyde par l'acide azotique ;

2° Par double décomposition, en traitant le chlorure, le bromure ou de préférence l'iodure de triméthylstibine par l'azotate d'argent :

$$(C^2H^3)^3Sb,I^2 + 2AgOAzO^5 = 2AgI + (C^2H^3)^3SbO^2,2AzO^5.$$

C'est un sel parfaitement cristallisable, qui déflagre quand on le chauffe, et laisse de l'oxyde d'antimoine.

Sulfate de triméthylstibine $(C^2H^3)^3SbO^2,S^2O^6$, en atomes $(CH^3)^3Sb,SO^4$.

On le prépare par double décomposition, et par évaporation de la solution on constate la formation de masses cristallines blanches, facilement solubles dans l'eau et difficilement solubles dans l'alcool.

Sulfure de triméthylstibine $(C^2H^3)^3SbS^2$, en atomes $(CH^3)^3Sb=S$. *Formation.* 1° Par union directe du soufre et de la triméthylstibine en solution éthérée;

2° Comme il a déjà été dit, par action de l'hydrogène sulfuré sur la solution d'oxyde de triméthylstibine.

Préparation. — Il suffit, pour l'obtenir cristallisé, d'évaporer les solutions dans lesquelles il a pris naissance.

Propriétés. — Il est en cristaux lamellaires et brillants, facilement solubles dans l'alcool, difficilement solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur avec production de sulfure d'antimoine.

TÉTRAMÉTHYLSTIBONIUM

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^4Sb$
Atom. . . . . $(CH^3)^4Sb'$.

Syn. : Stibméthylium.

Ce radical, comme les radicaux monovalents, ne saurait exister à l'état libre.

L'étude de ses principales combinaisons est due à M. Landolt. Les combinaisons étudiées en particulier par ce chimiste sont : $(Me=C^2H^3)$.

L'oxyde de stibméthylium		$2Me^4SbO$.
Le sulfure de stibméthylium		$2Me^4SbS$.
Le sulfate	»	$2Me^4SbO.S^2O^6$.
Le bisulfate	»	$Me^4SbO.HO.S^2O^6$.
L'azotate	»	$Me^4SbO.AzO^5$.
Le chlorure	»	Me^4SbCl.
Le chloroplatinate	»	$[Me^4SbCl]^2PtCl^4$.
Le bromure	»	$Me^4Sb.Br$.
L'iodure	»	$Me^4Sb.I$.

Les conditions de formation de ces corps sont les suivantes :

Le stibméthyle ou triméthylstibine étant mis en contact avec l'éther méthyliodhydrique, s'y combine aussitôt avec dégagement de chaleur et donne des cristaux d'iodure de tétraméthylstibonium ou de stibméthylium ; cet iodure forme par double décomposition avec d'autres sels les oxyde, sulfate, nitrate, etc.

M. Buckton a eu entre les mains un produit dont la composition répond à celle de $(C^2H^3)^4Sb$, mais qui sans doute était un mélange de $(C^2H^3)^3Sb$ et de $(C^2H^3)^5Sb$:

$$(C^2H^3)^3Sb + (C^2H^3)^5Sb = 2(C^2H^3)^4Sb.$$

M. Landolt a distillé au contact de l'air un mélange d'iodure de stibméthylium et d'antimoniure de potassium, le contact des deux corps étant aussi parfait que possible. Il a obtenu un liquide jaunâtre et oléagineux, ayant beaucoup d'analogie avec la triméthylstibine.

Cependant, ajoutons que l'analyse de ce produit n'a point été faite.

Les différentes combinaisons du stibméthylium ont une très grande ressemblance avec les sels de potasse et d'ammoniaque, dont il est même difficile de les distinguer par voie humide.

Elles sont très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, et presque insolubles dans l'éther.

Le chloroplatinate est fort peu soluble.

Ces combinaisons sont amères.

Certains sels sont anhydres, les sels haloïdes par exemple ; d'autres cristallisent avec de l'eau, tels sont le sulfate et l'oxalate ; d'autres enfin sont déliquescents, comme le carbonate et l'oxalate.

L'antimoine n'est presque pas accusé par ses réactifs ordinaires dans les sels de stibméthylium ; l'hydrogène sulfuré n'y produit de précipité qu'au bout d'un temps très long. Dans l'appareil de Marsh on n'obtient que de très légères taches d'antimoine.

L'acide azotique n'y recèle pas d'antimoine. Les seuls caractères qui permettent de les distinguer facilement et rapidement des sels de potasse et d'ammoniaque sont l'amertume et l'action que le feu exerce sur eux.

En général les sels de stibméthylium supportent sans décomposition une température de 100° et même de 140°, à la condition toutefois de ne pas maintenir trop longtemps la température élevée.

A 180° ils commencent à fumer, à 200° ils dégagent une fumée blanche qui s'enflamme à l'air.

Ces sels ne sont ni vénéneux, ni vomitifs.

Les composés avec les halogènes sont ceux qui ont le plus de tendance à se produire.

DÉRIVÉS FORMÉS AVEC LES HALOGÈNES.

Chlorure de stibméthylium $(C^2H^3)^4SbCl$.

Formation. — Il se forme : 1° En saturant l'oxyde de stibméthylium par l'acide chlorhydrique ;

2° En décomposant l'iodure de stibméthylium par une solution chaude de sublimé.

Préparation. — Le dernier procédé de formation peut être utilisé pour la préparation : on sépare, par filtration, l'iodure de mercure formé de la solution de chlorure de stibméthylium, et par évaporation on détermine la formation des cristaux.

Propriétés. — Ce sel cristallise en petits cristaux tabulaires hexagonaux, très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, et insolubles dans l'éther.

Ils ont une saveur amère.

Sous l'influence de la chaleur ce chlorure se décompose ; une partie des vapeurs se condense, et l'autre est spontanément inflammable avec production d'oxyde d'antimoine.

Le chlorure platinique se combine au chlorure de stibméthylium.

Le *chloroplatinate de stibméthylium* $[(C^2H^3)^4SbCl]^2PtCl^4$, se sépare quand on mélange une solution de chlorure de platine à une solution aqueuse de chlorure de stibméthylium. C'est un précipité cristallin, de couleur orangée, peu soluble dans l'eau à froid, très soluble à chaud, insoluble dans l'alcool et dans l'éther ; très sensiblement soluble dans les liqueurs acides.

On l'obtient en petits cristaux très nets par refroidissement de la solution aqueuse bouillante.

Bromure de stibméthylium $(C^2H^3)^4SbBr$.

Formation. — Il s'obtient facilement en traitant une solution chaude d'iodure de stibméthylium pour une solution bouillante de bromure de mercure.

Après filtration pour séparer le sel de mercure insoluble, on fait cristalliser par évaporation.

Propriétés. — Ce bromure est cristallisable, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Iodure de stibméthylium $(C^2H^3)^4Sb.I.$ Ce sel présente une importance spéciale, car il est la matière première servant à préparer les différents produits stibméthyliques. On sait comment il se forme.

Préparation. — On l'obtient en distillant, dans l'acide carbonique, un mélange intime de sable quartzeux et d'antimoniure de potassium pulvérisé, arrosé d'éther méthyliodhydrique. Dans le récipient où sont reçus les produits de distillation, on remarque deux couches : la couche inférieure contient de l'iodure de stibméthyle, la couche supérieure est de l'éther méthyliodhydrique. En laissant les deux substances en contact, peu à peu elles se transforment, en se combinant, en une substance blanche cristalline qui est de l'iodure de stibméthylium.

Ce produit est purifié par expression entre des doubles de papier, redissolution et cristallisation dans l'eau chaude ou l'alcool.

Propriétés. — Cet iodure cristallise dans l'eau ou dans l'alcool en cristaux du type hexagonal, solubles dans $3^p,3$ d'eau à 23°.

L'éther le dissout à peine. Il a une saveur salée et un arrière-goût amer. Chauffé, il émet vers 120° des vapeurs blanches, dont une partie se condense, l'autre s'enflamme à l'air en laissant déposer de l'oxyde d'antimoine.

Le chlore et le brome en déplacent immédiatement l'iode, comme dans un iodure métallique. L'acide azotique agit de même.

L'acide sulfurique concentré dégage un mélange d'acide iodhydrique, d'iode et d'acide sulfureux.

La solution d'iodure de stibméthylium dissout à chaud l'iodure de mercure. L'iodure de mercure rouge se transforme en iodure jaune avant de se dissoudre et se dépose en partie par le refroidissement à l'état d'iodure jaune.

Une solution aqueuse de ce sel, soumise à un courant électrique, met au pôle négatif de l'iode en liberté et un peu d'oxygène : au pôle positif il se dégage un gaz très abondant, la liqueur y devient très alcaline et prend l'odeur du stibméthyle. Le gaz qui se dégage au pôle positif est très riche en antimoine, combustible avec formation de fumées blanches et absorbable par l'iode. Il a été considéré par M. Landolt comme du stibméthylium.

Une solution d'iodure de stibméthylium traitée par l'amalgame de sodium produit de légères explosions accompagnées de lumière, et de l'antimoine métallique se sépare.

L'ébullition d'une solution aqueuse d'iodure de stibméthylium, lorsque cette opération est répétée ou prolongée, donne un corps jaune particulier et une odeur de stibméthyle. La lumière solaire produit ce même corps jaune lorsqu'elle agit sur l'iodure cristallisé.

Le cyanure de stibméthylium est à rapprocher des trois sels que nous venons d'examiner.

Cyanure de stibméthylium $(C^2H^3)^4Sb.C^2Az$.

On obtient ce corps en ajoutant à une solution d'iodure de stibméthylium une solution de cyanure de mercure. Il se forme dans la liqueur un précipité jaune qui se redissout bientôt même à froid.

Une odeur légère d'acide cyanhydrique est alors constatable, surtout si l'on chauffe.

La liqueur où la réaction s'est produite, étant évaporée, donne des cristaux durs et brillants, qui paraissent être une combinaison de cyanure de stibméthylium et d'iodure de mercure.

OXYDE ET SELS DE CET OXYDE.

Oxyde de stibméthylium $2[(C^2H^3)^4SbO]$. — Ce corps ou plutôt son hydrate $(C^2H^3)^4SbO,HO$ reste en dissolution lorsqu'on décompose l'iodure do stibméthylium par l'oxyde d'argent $(C^2H^3)^4SbI + AgO.HO = (C^2H^3)^4SbO.HO + AgI$.

L'addition de l'oxyde d'argent à l'iodure de stibméthylium doit être faite jusqu'à cessation de la formation d'un précipité d'iodure d'argent. La solution est alors filtrée et évaporée dans le vide; l'hydrate de stibméthylium reste sous forme d'une masse cristalline blanche.

L'ensemble des caractères de cette substance la rapproche de la potasse; elle est très caustique, fort soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther. Elle se combine à l'acide carbonique de l'air, et fait ensuite effervescence au contact des acides ; ajoutée à de l'eau de chaux, après avoir subi le contact de l'air, elle précipite du carbonate de chaux et la solution contient de l'oxyde de tétraméthylstibonium.

Bien que peu volatile, elle répand des fumées blanches comme l'ammoniaque en présence d'acide chlorhydrique.

Ce qui démontre que la volatilité de cette substance est faible, c'est qu'après évaporation d'une solution de cette base on la retrouve presque totalement dans le résidu.

Chauffé sans précaution, cet oxyde dégage des vapeurs qui s'enflamment à l'air en déposant de l'antimoine ; cependant en chauffant avec soin on peut le volatiliser.

Les réactions de cette base sur les sels sont intermédiaires entre celles de l'ammoniaque et de la potasse. Elle déplace à froid l'ammoniaque de sa combinaison, précipite la chaux et la baryte, précipite l'oxyde de zinc de ses sels et le redissout.

Elle précipite l'oxyde de cuivre sans le redissoudre.

Les sels mercureux précipitent en noir ; les sels mercuriques en jaune ; ceux d'argent en brun. Le précipité est insoluble dans un excès de précipitant.

Elle se combine, comme la potasse et l'ammoniaque, au chlorure de platine.

En solution concentrée elle agit sur le soufre comme la potasse agit sur ce métalloïde. Elle dissout l'iode, et l'évaporation de la liqueur donne les cristaux d'iodure de stibméthylium en même temps qu'un corps noir qui est peut-être de l'iodate de stibméthylium. Ce dernier produit est insoluble dans l'eau, la chaleur en dégage de l'iode, l'enflamme ensuite et laisse de l'iodure d'antimoine.

Azotate de stibméthylium $(C^2H^3)^4SbOAzO^5$.

Il se forme par double décomposition entre l'azotate d'argent et l'iodure de stibméthylium :

$$(C^2H^3)^4Sb.I + AgO.AzO^5 = AgI + (C^2H^3)^4SbO.AzO^5.$$

Ce sel d'une saveur âcre et amère est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallisable en petites aiguilles. Chauffé il fait explosion.

Sulfates de stibméthylium. — Il existe un sel neutre et un sel acide.

Sulfate neutre de stibméthylium $[2(C^2H^3)^4SbO]S^2O^6 + 5H^2O^2$.

Ce sel est preparé avec l'iodure de stibméthylium et le sulfate d'argent :

$$2.(C^2H^3)^4SbI + 2AgOSO^3 = 2AgI + [2(C^2H^3)^4SbO]S^2O^6.$$

Le liquide où la réaction a été produite est filtré et évaporé. Il se forme des cristaux incolores, inaltérables et paraissant être du système rhombique.

Ils perdent 15,4 pour 100 d'eau, soit $5H^2O^2$, à 100°, fondent à 150°, se décomposent avec production de lumière à 180°.

Ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel anhydre dégage beaucoup de chaleur au contact de l'eau.

Sulfate acide de stibméthylium (ou bisulfate) $(C^2H^3)^4SbO.HO.S^2O^6$.

On le prépare en ajoutant au sulfate neutre une quantité d'acide sulfurique égale à celle qu'il contient.

Sa solution aqueuse l'abandonne en cristaux anhydres, durs et transparents,

parmi lesquels se trouvent des cristaux tabulaires à quatre côtés dont les angles sont tronqués obliquement.

Il est facilement soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther.

La saveur de ce sel est à la fois acide et amère.

Si à une solution aqueuse concentrée de ce sel on ajoute de l'alcool, puis de l'éther, on le précipite. Cette manipulation étant répétée plusieurs fois, le sulfate acide est décomposé et transformé en sulfate neutre.

Carbonate de stibméthylium. — L'acide carbonique donne deux carbonates : l'un neutre et l'autre acide.

Carbonate neutre de stibméthylium $[2(C^2H^3)^4SbO]C^2O^4$.

Il se forme à l'état impur lorsqu'on laisse une solution d'oxyde de stibméthylium à l'air.

On le prépare en faisant réagir le carbonate d'argent récemment précipité sur l'iodure de stibméthylium :

$$2.(C^2H^3)^4SbI + Ag^2O^2.C^2O^4 = 2AgI + [2(C^2H^3)^4SbO]C^2O^4.$$

L'iodure d'argent étant séparé et la solution évaporée au bain-marie, il reste une masse jaunâtre, confusément cristalline. Ce sel est très déliquescent, à réaction nettement alcaline. La saveur est amère comme celle des autres sels de stibméthylium et en même temps semblable à celle d'une solution de potasse ou de soude.

Il semble ne pas contenir d'eau de cristallisation.

Peu à peu il dégage l'odeur de stibméthyle.

Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Carbonate acide ou bicarbonate de stibméthylium. — Ce carbonate acide résulte de l'action d'un excès d'acide carbonique sur l'oxyde de stibméthylium. Il est préparé en saturant de gaz carbonique une solution de carbonate neutre.

On l'obtient par évaporation de la solution en petites aiguilles groupées en étoiles, d'une saveur amère et alcaline, très solubles dans l'eau.

Il se conduit avec les sels magnésiens comme les bicarbonates alcalins.

C'est un sel instable et dont la solution aqueuse dégage de l'acide carbonique sous l'influence de la chaleur.

Acétate de stibméthylium. — Préparé par la réaction générale qui a permis d'obtenir un certain nombre de sels de stibméthylium.

La formule suivante représente les conditions de sa formation :

$$(C^2H^3)^4SbI + C^4H^3AgO^4 = AgI + C^4H^3[(C^2H^3)^4Sb]O^4.$$

C'est un sel très instable et très difficilement cristallisable.

Oxalate de stibméthylium. — Sel cristallisable, déliquescent, soluble dans l'al-

cool, mais moins que dans l'eau ; les cristaux renferment beaucoup d'eau de cristallisation.

Il se forme, quand on sature par l'acide oxalique, une solution d'oxyde de stibméthylium.

Il n'a pas été analysé.

Tartrate de stibméthylium. — Il existe un tartrate acide de stibméthylium comparable au tartrate de potasse, mais bien plus soluble que ce dernier.

Sulfure de stibméthylium $2[(C^2H^3)^4Sb.S.]$.

L'analogie dont il a été parlé et qui existe entre la potasse ou la soude et l'oxyde de stibméthylium se manifeste de nouveau à propos du sulfure.

Préparation. — On prépare ce sulfure comme il suit : une solution alcoolique ou aqueuse de stibméthylium est divisée en 2 parties égales; on sature l'une des deux portions d'hydrogène sulfuré et on l'ajoute à l'autre. On évapore à l'abri de l'air.

Propriétés. — Le sulfure de stibméthylium reste à l'état d'une poudre amorphe, verte, à odeur de mercaptan, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Il est assez volatil en présence de vapeur d'eau ou d'alcool, tandis qu'à sec il se décompose et laisse du sulfure d'antimoine.

Il s'oxyde facilement et rapidement au contact de l'air; il jaunit d'abord, puis blanchit. Il n'est alors que partiellement soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il précipite l'azotate d'argent d'abord en brun, puis en noir, tandis que le sulfure non oxydé donne immédiatement un précipité noir. Le sulfure oxydé, chauffé sur une lame de platine prend une belle teinte verte qu'il perd par refroidissement; en chauffant plus, il s'enflamme.

PENTAMÉTHYLSTIBINE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq.} & (C^2H^3)^5Sb \\ \text{At.} & (CH^3)^5Sb. \end{cases}$$

Le corps répondant à cette formule représente le produit organo-métallique saturé de l'antimoine.

On a admis qu'il se formait dans l'action du zinc méthyle en solution éthérée sur l'iodure de triméthylstibine :

$$(C^2H^3)^3SbI^2 + [C^2H^3Zn]^2 = Zn^2I^2 + (C^2H^3)^5Sb.$$

En réalité, dans cette réaction il se forme plusieurs produits.

La réaction est très énergique; quand elle est terminée et le produit étant

débarrassé de l'éther, on chauffe au-dessus de 100° ; le liquide qui distille est rectifié dans du gaz d'éclairage.

Une première partie passe de 80° à 86° : c'est de la triméthylstibine $(C^2H^3)^3Sb$.

Une seconde, bouillant de 86° à 96°, répond à la formule $[(C^2H^3)^4Sb]^2$, mais c'est peut-être un mélange de

$$(C^2H^2)^3Sb \text{ et } (C^2H^3)^3Sb,$$
$$(C^2H^3)^3Sb + (C^4H^3)^3Sb = [(C^2H^3)^4Sb]^2.$$

Enfin, une troisième partie distille de 96° à 100°; la composition de ce dernie produit se rapproche beaucoup de la formule $(C^2H^3)^3Sb$.

COMPOSÉS ÉTHYLÉS.

Les analogies qui lient l'arsenic et l'antimoine avaient, dès 1850, conduit Lœwig et Schweizer à rechercher s'ils ne pourraient pas obtenir avec l'antimoine des produits semblables aux composés organiques de l'arsenic. Leurs recherches firent connaître l'antimoine-éthyle ou stibéthyle : la découverte des stibines éthyliques est donc antérieure à celle des stibines méthyliques.

Le stibéthyle représente de l'hydrogène antimonié dans lequel les 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par de l'éthyle, ou encore de l'hydrogène antimonié combiné à 3 équivalents d'éthylène.

On ne connaît pas de stibine éthylique comparable au cacodyle.

TRIÉTHYLSTIBINE.

Form. { Éq. $(C^4H^5)^3Sb$
{ At. $(C^2H^5)^3Sb$.

Syn. : Stibéthyle, antimoniure d'éthyle.

Ce corps a été découvert par Lœwig et Schweiger en faisant réagir l'éther éthyliodhydrique sur l'antimoniure de potassium.

Parmi les éthers éthyliques, c'est l'éther iodhydrique qui réagit le mieux sur l'antimoniure de potassium.

Les principales combinaisons du stibéthyle sont :

L'oxyde de stibéthyle.	$(C^4H^5)^3SbO^2$.
Le sulfure.	$(C^4H^5)^3SbS^2$.
Le sulfate.	$(C^4H^5)^3SbO^2S^2O^6$.
L'azotate	$(C^4H^5)^3SbO^2.2AzO^5$.
Le séléniure.	$(C^4H^5)^3SbSe^2$.
Le chlorure.	$(C^4H^5)^3SbCl^2$.
Le bromure.	$(C^4H^5)^3SbBr^2$.
L'iodure	$(C^4H^5)^3SbI^2$.

Formation. — 1° En faisant réagir l'antimoniure de potassium sur l'éther iodhydrique :

$$K^3Sb + 3C^4H^5I = 3KI + (C^4H^5)^3Sb;$$

2° En traitant le chlorure d'antimoine par le zinc éthyle :

$$2SbCl^3 + 3[(C^4H^5)^2Zn^2] = 6ZnCl + 2[(C^4H^5)^3Sb];$$

3° En faisant réagir le chlorure d'antimoine sur le mercure éthyle :

$$SbCl^3 + 3[(C^4H^5)^2Hg^2] = (C^4H^5)^3Sb + 3[(C^4H^5)HgCl].$$

Préparation. — On prépare d'abord l'alliage d'antimoine et de potassium; à cet effet, on chauffe doucement, dans un creuset couvert, un mélange de 5 p. de tartrate de potasse et de 4 p. d'antimoine jusqu'à carbonisation du tartre; on maintient une heure au rouge blanc; on ferme le fourneau et on laisse refroidir 24 heures. On a ainsi un culot cristallisé et brillant, parfaitement pulvérisable, mais auquel on doit ajouter 2 à 3 parties de sable quartzeux pour en éviter l'inflammation. Ce mélange, mis en contact avec l'éther iodhydrique, s'échauffe au tout de quelques minutes suffisamment pour s'enflammer si l'on opère sur des quantités notables de produit.

L'alliage pulvérisé et mêlé de quartz doit être en grand excès par rapport à l'éther iodhydrique.

MM. Lœwig et Schweizer préparaient le stibéthyle dans de petits ballons à cols courts, de 100 à 125^{cc}. Ils emplissaient ces ballons aux 2/3 du mélange d'alliage et de sable et y versaient l'éther éthyliodhydrique en quantité juste suffisante pour l'humecter. On adapte alors au ballon un tube recourbé débouchant dans un récipient : la réaction s'établit bientôt d'elle-même avec vivacité et une partie de l'éther distille non décomposé. On change alors rapidement le récipient de manière à recevoir le produit dans un ballon contenant de l'antimoniure de potassium et traversé par du gaz carbonique desséché. On achève la réaction en chauffant jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien. On remplace le premier ballon par un second, un troisième, etc.

Le produit obtenu est rectifié en prenant les mêmes précautions pour éviter l'action de l'air.

Tel est le procédé de préparation; mais, vu les difficultés qu'on rencontre dans cette préparation, nous la donnerons avec tout le détail des manipulations, telle que l'indique Gerhardt : « La réaction s'étant établie au bout de quelques minutes, la chaleur qu'elle développe volatilise l'excès d'iodure d'éthyle et remplit le ballon de la vapeur de ce corps. Dès qu'il ne distille plus d'iodure d'éthyle, on débouche vivement le flacon tant qu'il est encore chaud, on enlève le tube recourbé et on adapte le ballon à un autre appareil dont voici la disposition : c'est un verre cylindrique haut et large, portant un bouchon à trois trous ; par l'un de ces trous passe, jusqu'au fond du verre, un tube recourbé extérieurement à angle droit et en communication avec un appareil dégageant de l'acide carbonique pendant toute la durée de l'opération. Cet acide carbonique est desséché en passant par un long tube rempli de chlorure de calcium. L'autre trou, pratiqué dans le bouchon, reçoit un tube de verre long de 1 à 2 pieds et destiné à donner issue

à l'acide carbonique qui entre par le premier tube ; ce second tube ne s'enfonce dans le verre cylindrique pas plus que le bouchon lui-même. Le troisième trou enfin, plus étroit que les autres, reçoit le tube à distillation proprement dit ; celui-ci descend jusqu'au fond du verre, où se trouve déjà disposé un petit ballon en partie rempli d'alliage et destiné à recevoir le produit de la distillation.

« Avant de commencer l'opération, on balaye l'appareil par un courant rapide de gaz carbonique, au moins pendant une demi-heure. Ensuite on chauffe le ballon contenant la matière, d'abord très peu, puis graduellement jusqu'à ce qu'il ne passe plus de liquide. On enlève alors ce premier ballon, on bouche rapidement le tube à distillation avec de la cire, et l'on y adapte un second ballon qu'on chauffe comme le précédent, puis un troisième, etc.

« L'opération dure tout au plus 20 minutes pour chaque ballon.

« On ferme dans l'atmosphère d'acide carbonique le ballon où l'on a recueilli la matière et on la rectifie après quelques heures dans le même appareil. » (Gerhardt, *Traité de Chimie organ.*, t. II, p. 371.)

Propriétés. — La triéthylstibine est un liquide limpide, incolore, très mobile, réfringent, à odeur d'oignon insupportable mais peu persistante. Elle reste liquide, même à — 29°, commence à bouillir à 150°, sous la pression $0^{m},750$, mais le point d'ébullition s'élève rapidement à 158°,5 et y reste constant. La densité de vapeur a été trouvée égale à 7,438, soit 107,63 par rapport à l'hydrogène. La densité théorique étant pour Sb = 122 égale à 104,5.

La densité du stibéthyle à 16° est 1,3244. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Ce radical est diatomique, 2 des valences de l'antimoine étant encore susceptibles de se combiner aux corps monovalents, c'est ainsi que l'iodure de stibéthyle sera $(C^4H^5)^3SbI^2$.

L'air agit rapidement sur lui : une baguette dont l'extrémité a été trempée dans du stibéthyle répand à l'air des fumées blanches et épaisses et s'enflamme au bout de quelques instants.

Mais lorsqu'on le fait arriver lentement dans un ballon, de façon à éviter l'inflammation, il se produit d'épaisses vapeurs qui se condensent sur le ballon sous forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'éther : en même temps, il se forme une matière épaisse, incolore et transparente, soluble dans l'éther : c'est de l'oxyde de stibéthyle. La matière blanche, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et dans l'alcool, a été considérée par MM. Lœwig et Schweizer comme un acide particulier qu'ils ont nommé acide stibéthylique ou acide éthylostibique $C^4H^5SbO^5$, lequel dériverait d'un radical hypothétique C^4H^5Sb. Les considérations faites antérieurement sur l'atomicité ou la valence de l'antimoine conduisent à repousser cette formule.

La formule de l'acide stibéthylique semble donc ne pas devoir être admise.

Quelques propriétés de cet acide sont connues : sa solution a une réaction acide, décompose les carbonates, s'épaissit comme de l'empois d'amidon quand on la chauffe et se dessèche en laissant une matière fusible porcelanée. La saveur est amère et l'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune.

Lorsqu'une couche d'eau recouvre le stibéthyle, il ne s'oxyde que très lentement : aussi peut-on le conserver facilement sous ce liquide.

Le stibéthyle, placé sous une couche d'eau, se combine au soufre avec dégagement de chaleur et formation de sulfure de stibéthyle : la même réaction se produit avec le sélénium :

$$(C^4H^5)^3Sb + S^2 = (C^4H^5)^3Sb.S^2$$
$$(C^4H^5)^3Sb + Se^2 = (C^4H^5)^3Sb.Se^2.$$

L'acide azotique étendu est sans action, à chaud il l'attaque comme il attaquequerait un métal et dégage des vapeurs nitreuses. Il se forme du nitrate de stibéthyle.

L'acide chlorhydrique concentré ou gazeux agit comme sur un métal, il y a formation de chlorure et dégagement d'hydrogène :

$$(C^4H^5)^3Sb + 2HCl = (C^4H^5)^3SbCl^2 + H^2.$$

Cette réaction est facile à constater dans un tube contenant du gaz chlorhydrique et disposé sur le mercure. Lorsqu'on introduit dans ce tube du stibéthyle, le volume gazeux diminue de moitié.

Le sulfure de carbone ne réagit pas sur la triéthylstibine, ce qui différencie ce radical de la triéthylphosphine.

Le chlore, le brome et l'iode donnent des chlorure, bromure et iodure, mais pour les deux premiers il faut agir par voie indirecte afin d'éviter l'inflammation de la triéthylstibine : car, lorsqu'on fait arriver dans un ballon contenant du chlore de la triéthylstibine par un tube étroit, de façon à ne laisser tomber que quelques gouttelettes, elle s'enflamme en donnant une flamme blanche et fuligineuse. Le brome agit de même.

Elle se combine à l'iode en dégageant beaucoup de chaleur, lorsqu'elle est placée sous une couche d'eau. En solution éthérée, la même réaction se produit et la chaleur dégagée fait entrer l'éther en ébullition.

Elle est sans action sur le bromure d'éthylène, mais la réaction se produit à 140°, et les tubes scellés font explosion.

Elle se combine à l'éther éthyliodhydrique ou à l'éther méthyliodhydrique pour donner un iodure de stibonium :

$$(C^4H^5)^3Sb + C^4H^5I = (C^4H^5)^4SbI.$$

Iodure de tétréthylstibine.

$$(C^4H^5)^3Sb + C^2H^3I = (C^4H^5)^3(C^2H^3)SbI.$$

Iodure de triéthylméthylstibine.

DÉRIVÉS FORMÉS AVEC LES HALOGÈNES.

CHLORURE D'ÉTHYLSTIBINE.

Formules { Éq. $(C^4H^5)^3SbCl^2$
At. $(C^2H^5)^3SbCl^2$.

Formation. — Théoriquement, il est formé par addition d'acide chlorhydrique à l'oxyde; les deux corps se combinent avec séparation d'une molécule d'eau. Prati-

quement, on le prépare en mélangeant une solution concentrée de nitrate ou de sulfate, avec de l'acide chlorhydrique également très concentré. Il se sépare sous forme d'une huile incolore, très réfringente et pesante.

Propriétés. — C'est un composé huileux dont la densité est égale à 1,540. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et dans l'alcool, encore liquide à — 12°.

Non distillable sans décomposition, il est entraîné en petite quantité par la vapeur d'eau. Chauffé seul, il se décompose en donnant un produit dont l'odeur ressemble à celle du chloral.

Il est doué d'une odeur de térébenthine et d'une saveur amère. L'acide sulfurique concentré le décompose pour régénérer du sulfate par une réaction inverse de celle qui avait donné naissance au chlorure.

Il existe aussi un *oxychlorure* qu'on obtient en traitant l'oxyiodure de triéthylstibine par le bichlorure de mercure. Ce sel répond à une combinaison à équivalents égaux de chlorure et d'oxyde; la formule est $[(C^4H^5)^3Sb]^2Cl^2O^2$. Il est très soluble dans l'eau et reste après évaporation en masse cristalline déliquescente. L'addition d'acide chlorhydrique le transforme en chlorure :

$$[(C^4H^5)^3Sb]^2Cl^2O^2 = (C^4H^5)^3Sb.Cl^2 + (C^4H^5)^3SbO^2$$
$$(C^4H^5)^3SbCl^2 + (C^4H^5)^3SbO^2 + 2HCl = 2[(C^4H^5)^3SbCl^2] + H^2O^2.$$

Il existe aussi des chlorures doubles de platine et d'or, étudiés par M. Hofmann.

Le chlorure de platosotriéthylstibine a pour formule $[(C^4H^5)^3SbCl]^2Pt$.

Le chlorure d'aurosotriéthylstibine a pour formule $[(C^4H^5)^3SbCl].Au$.

Ces deux sels sont tout à fait comparables aux dérivés ammoniacaux du platine et de l'or; ils sont cristallisables. Ils se forment par addition d'une solution alcoolique de triéthylstibine aux chlorures de platine et d'or.

BROMURE DE TRIÉTHYLSTIBINE.

Form. { Éq. $(C^4H^5)^3SbBr^2$
At. $(C^2H^5)^3SbBr^2$.

Formation. — On l'obtient en versant peu à peu dans une solution alcoolique de stibéthyle une solution alcoolique de brome, tant qu'il y a décoloration. On refroidit avec de la glace le vase où se fait la réaction. L'addition d'une grande quantité d'eau précipite le bromure formé.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, limpide, se solidifiant à — 10°, à odeur de térébenthine désagréable et dont la vapeur irrite les yeux.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il n'est pas volatil même avec la vapeur d'eau. Il brûle avec une flamme blanche en donnant des fumées acides; distillé il donne, entre autres produits, une liqueur fumante à odeur de chloral.

L'acide sulfurique en dégage de l'acide bromhydrique, le chlore en déplace du brome.

IODURE DE TRIÉTHYLSTIBINE.

Form. { Éq. $(C^4H^5)^3SbI^2$
At. $(C^2H^5)^3SbI^2$.

Formation. — 1° En chauffant de l'antimoine avec de l'iodure d'éthyle à 140°.
2° En ajoutant de l'iode à une solution alcoolique de stibéthyle maintenue dans un mélange réfrigérant. L'iode ne doit être ajouté que par petites quantités et tant que la couleur disparaît.

Préparation. — Cette liqueur alcoolique étant abandonnée à l'évaporation spontanée, le sel cristallise en longues aiguilles incolores et transparentes ; mais ces cristaux retenant une certaine quantité d'une substance jaune insoluble dans l'éther, sont purifiés par redissolution dans l'alcool et recristallisation, puis par nouvelle dissolution et recristallisation dans l'éther.

Cet iodure est très soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il fond à 70°,5 et recristallise par refroidissement.

Maintenu en fusion à 100°, il se sublime en petite quantité; chauffé davantage, il émet des fumées blanches et se décompose.

L'acide chlorhydrique le décompose en produisant du chlorure de stibéthyle ; l'acide azotique donne un azotate.

L'acide sulfurique concentré dégage des fumées de gaz iodhydrique, un peu d'iode et d'acide sulfureux. Il se forme un sulfate.

Fondu, il abandonne immédiatement tout son iode au potassium.

Ajouté à une solution métallique, il donne la même réaction qu'une solution d'iodure de potassium.

Merck avait admis que l'iodure de stibéthyle avait pour formule $(C^4H^5)^3SbI,HI$ et qu'au contact de l'ammoniaque il donnait de l'iodure d'ammonium et un iodure de stibéthyle de la formule $(C^4H^5)^3SbI$.

Mais le corps considéré comme $(C^4H^5)^3SbI$ est en réalité un *oxyiodure :*

$$(C^4H^5)^3SbI^2(C^4H^5)^3SbO^2,$$

comparable à l'oxychlorure (Strecker). Cette manière de voir est celle qui concorde le mieux avec les résultats de l'analyse.

Cet *oxyiodure* $[(C^4H^5)^3Sb]^2I^2O^2$ se forme : 1° par action de l'ammoniaque sur l'iodure :

$$2[(C^4H^5)^3SbI^2] + 2AzH^3 + H^2O^2 = [(C^4H^5)^3Sb]^2I^2O^2 + 2AzH^4I;$$

2° Par union de l'oxyde et de l'iodure :

$$(C^4H^5)^3SbI^2 + (C^4H^5)^3SbO^2 = [(C^4H^5)^3Sb]^2I^2O^2.$$

Il cristallise en octaèdres ou en tétraèdres, brillants, anhydres, très durs et à peu près inaltérables à l'air.

Le *cyanure* semble se former quand on traite le sulfure de triéthylstibine par le cyanure de mercure, car la dissolution présente alors des propriétés analogues à celles du cyanure de potassium : elle s'altère au bout de peu de temps et les alcalis fixes en dégagent de l'ammoniaque.

L'iodure forme avec le cyanure de mercure en présence d'alcool des cristaux qui semblent être une combinaison de cyanure de triéthylstibine et d'iodure de mercure.

OXYDE ET SELS DE CET OXYDE.

OXYDE DE TRIÉTHYLSTIBINE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq.} & (C^4H^5)^3SbO^2 \\ \text{At.} & (C^2H^5)^3Sb = O. \end{cases}$$

Syn. : Oxyde de stibéthyle.

Formation. — L'oxyde de stibéthyle se forme : 1° par l'oxydation lente du stibéthyle en solution alcoolique. L'alcool s'évapore lentement et il se forme ainsi une solution d'oxyde de stibéthyle contenant en même temps le produit qualifié acide stibéthylique.

2° Par oxydation lente du stibéthyle en solution éthérée. Mais dans ce cas l'oxyde se forme en petite quantité; c'est le produit acide qui domine.

3° On agite une solution alcoolique de triéthylstibine avec de l'oxyde de mercure. L'oxyde de mercure est réduit.

Le produit ainsi préparé est pur.

4° On décompose une solution d'iodure de triéthylstibine par l'oxyde d'argent :

$$(C^4H^5)^3SbI^2 + 2AgO = 2AgI + (C^4H^5)^3SbO^2.$$

Préparation. — Les procédés de préparation sont :

Le premier procédé de formation. — Mais, dans ce cas, après l'évaporation de l'alcool, on traite le résidu par l'éther, qui dissout spécialement l'oxyde, le produit acide étant presque insoluble dans l'éther. On purifie le produit par plusieurs dissolutions dans l'éther.

Le troisième et le quatrième procédé de formation peuvent être utilisés.

Enfin on peut décomposer le sulfate de triéthylstibine par la baryte ou le nitrate de cette même base :

$$(C^4H^5)^3SbO^2S^2O^6 + 2BaOHO = (C^4H^5)^3SbO^2 + 2BaOSO^3 + H^2O^2.$$

Le sulfate est dissous dans l'eau, on ajoute de l'eau de baryte. On filtre et on évapore. Le résidu d'évaporation est repris par l'alcool, qui dissout une combinaison d'oxyde et de baryte, qu'on détruit avec l'acide carbonique. Le carbonate de baryte étant séparé, on évapore. Lorsqu'on a recours au nitrate, la séparation de la baryte se fait de la même manière, l'azotate de baryte étant insoluble dans l'alcool.

Propriétés. — Cet oxyde présente l'aspect d'une masse visqueuse, limpide, et sans trace de cristallisation.

En cet état la formule $(C^4H^5)^3SbO^2H^2O^2$ semble plus probable que celle $(C^4H^5)^3SbO^2$ qui a été donnée.

Il est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, un peu moins soluble dans l'éther. Sa saveur amère a été comparée à celle du sulfate de quinine ; il ne paraît pas être vénéneux.

Il n'est point altérable à l'air, et n'est point volatil ; chauffé, il dégage des fumées blanches qui brûlent avec une flamme claire et qui contiennent la majeure partie de l'antimoine ; il laisse en même temps un résidu constitué par du charbon et de l'antimoine.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique en solution aqueuse s'y combinent avec formation d'eau.

L'acide sulfurique concentré le dissout sans décomposition.

L'acide azotique concentré l'enflamme ; l'acide étendu le transforme en nitrate.

L'hydrogène sulfuré est sans action apparente ; cependant, si l'on évapore la solution, il se forme des cristaux de sulfure de stibéthyle. Lorsque l'hydrogène sulfuré colore la solution, c'est que l'oxyde contient de l'acide stibéthylique.

En solution aqueuse il précipite les oxydes de certains sels.

Traité par le potassium ou le sodium à une douce chaleur, il est transformé en stibéthyle.

Parmi les sels dérivant d'oxacides, on a spécialement étudié les sulfates et les azotates.

Sulfates de stibéthyle.

Sulfate neutre $(C^4H^5)^3SbO^2.S^2O^6$.

On le prépare par double décomposition en faisant réagir le sulfure de stibéthyle sur le sulfate de cuivre.

Ce sulfate est fort soluble dans l'eau. La solution, amenée à consistance sirupeuse, l'abandonne en petits cristaux blancs, qui se ramollissent à 100°, et fondent à quelques degrés au-dessus.

Il est assez soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther, inodore et d'une saveur amère.

L'acide chlorhydrique précipite du chlorure de stibéthyle de sa solution aqueuse.

Sulfate basique $[(C^4H^5)^3SbO^2]^2S^2H^2O^8$. C'est un sel incristallisable, très soluble dans l'eau, qui s'obtient en traitant l'oxyiodure par le sulfate d'argent :

$$[(C^4H^5)^3Sb]^2I^2O^2 + Ag^2O^2S^2O^6 + H^2O^2 = 2AgI + ((C^4H^5)^3SbO^2)^2S^2H^2O^8.$$

Azotates de stibéthyles.

Azotate neutre $(C^4H^5)^3SbO^2 2AzO^5$. Il se forme : 1° En dissolvant le stibéthyle

dans l'acide azotique étendu. Le stibéthyle s'oxyde d'abord aux dépens d'une partie de l'acide.

2° Directement en saturant l'acide nitrique dilué par de l'oxyde de stibéthyle.

Dans la première condition de formation indiquée, le stibéthyle se dissout comme un métal en dégageant du bioxyde d'azote.

Il se forme en même temps un produit acide antimonié.

Le nitrate de stibéthyle étant peu soluble dans un excès d'acide, l'acide azotique libre n'empêche pas de l'obtenir cristallisé par évaporation.

Si la concentration est poussée trop loin, l'azotate se sépare en gouttelettes huileuses qui se solidifient pendant le refroidissement.

Le sel est obtenu pur par redissolution dans un peu d'eau et abandon de la solution à l'évaporation spontanée.

Il cristallise en beaux prismes rhomboïdaux très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, et presque insolubles dans l'éther. Sa solution est acide au tournesol et d'une saveur amère comme celles des autres sels de stibéthyle.

Il fond à 62°,5, recristallise à 57° ; chauffé, il déflagre.

L'acide chlorhydrique le transforme en chlorure de stibéthyle dans des conditions indiquées déjà lors de la préparation de ce dernier corps.

L'hydrogène sulfuré est sans action sur le nitrate de stibéthyle.

Azotate basique $(C^4H^5)^3SbO^2AzO^5HO$. Ce sel s'obtient par double décomposition entre l'oxyiodure de triéthylstibine et l'azotate d'argent.

La solution évaporée dans le vide l'abandonne sous forme d'une masse radiée.

Sulfure de stibéthyle $(C^4H^5)^3SbS^2$.

Formation. — 1° En évaporant une solution d'oxyde saturée d'hydrogène sulfuré $(C^4H^5)^3SbO^2 + H^2S^2 = H^2O^2 + (C^4H^5)^3SbS^2$.

2° Par action directe du soufre sur le stibéthyle :

$$(C^4H^5)^3Sb + S^2 = (C^4H^5)^3SbS^2.$$

Préparation. — On le prépare rapidement par le second procédé de formation, en faisant bouillir, dans un ballon, une solution éthérée de stibéthyle avec de la fleur de soufre lavée. La solution éthérée est décantée encore chaude et par refroidissement se prend en une masse d'aiguilles cristallines blanches et brillantes.

Le produit ainsi obtenu n'est pas toujours d'une pureté parfaite, aussi est-il bon d'abandonner un certain temps à l'air la masse cristalline séparée de l'eau mère, de la redissoudre dans l'éther et de la faire cristalliser.

Propriétés. — Ce sulfure est en aiguilles, parfois volumineuses, d'un éclat argentin, ayant une odeur rappelant celle du mercaptan, une saveur amère et en même temps semblable à celle du foie de soufre.

Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, très peu soluble dans l'éther froid, très soluble dans l'éther à chaud.

Il se conserve bien dans l'air sec.

Il fond au-dessus de 100°, et recristallise par refroidissement; chauffé davantage, il donne un produit liquide qui semble être du sulfure d'éthyle.

Fondu, il abandonne son soufre au potassium et dégage des vapeurs de stibéthyle qui s'enflamment.

Une solution de sulfure de triéthylstibine, additionnée de cyanure de potassium, donne du sulfocyanate de potasse et de triéthylstibine.

La propriété la plus importante de ce sulfure est celle qu'il possède de précipiter les solutions métalliques dans les mêmes conditions que les sulfures alcalins. Il peut donc servir à préparer par double décomposition des sels de stibéthyle.

Séléniure de stibéthyle $(C^4H^5)^3SbSe^2$. — Il se prépare comme le sulfure, dont il possède les propriétés générales.

Il s'altère à l'air plus rapidement que le sulfure, en mettant du sélénium en liberté.

TÉTRÉTHYLSTIBINE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq.} & (C^4H^5)^4Sb \\ \text{At.} & (C^2H^5)^4Sb'. \end{cases}$$

Syn. : Tétréthylstibonium. — Stibéthylium.

Ce radical n'a point été obtenu libre. Ses différentes combinaisons dérivent de l'iodure de stibéthylium; elles ont été étudiées principalement par Lœvig.

COMBINAISONS AVEC LES HALOGÈNES.

Iodure de tétréthylstibine $(C^4H^5)^4SbI$. Cet iodure servant à préparer les autres sels, nous en parlerons d'abord.

Il se forme en chauffant ensemble dans l'eau, au bain-marie, de l'éther iodhydrique et de la triéthylstibine.

La solution aqueuse évaporée donne $(C^4H^5)^4SbI + 3HO$ en cristaux hexagonaux prismatiques; 100 p. d'eau à 20° dissolvent 19p,02 de ce sel. Additionné d'oxyde d'argent, il donne la base $(C^4H^5)^4SbOHO$.

Cet iodure donne avec le sublimé un précipité blanc dont la formule est

$$2[(C^4H^5)^4SbI] + 3Hg^2I^2.$$

Ce sel double est en prismes hexagonaux, insolubles dans l'eau et très difficilement solubles dans l'alcool, même à chaud.

En arrosant l'iodure de stibéthylium d'acide iodhydrique concentré, et en exposant à l'air, Joergensen a obtenu un *periodure de tétréthylstibonium* $(C^4H^5)^4SbI^3$ qui, en solution alcoolique, donne des sels doubles avec les chlorure, bromure et iodure de bismuth. (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 181.)

Bromure de tétréthylstibine $(C^4H^5)^4SbBr + xH^2O^2$. — On l'obtient en saturant l'oxyde par l'acide bromhydrique. Sel soluble dans l'eau, et cristallisable par évaporation de la solution aqueuse.

Chlorure de tétréthylstibine $(C^4H^5)^4SbCl$.

On l'obtient en traitant l'oxyde par l'acide chlorhydrique, ou l'iodure de stibéthylium par le sublimé :

$$8[(C^4H^5)^4SbI] + 5Hg^2Cl^2 = 6[(C^4H^5)^4SbCl] + 2[(C^4H^5)^4SbI], 5Hg^2I^2.$$

Le chlorure reste en solution, et est obtenu par évaporation en cristaux anhydres mais hygrométriques.

Il donne avec le sublimé deux sels différents :

$2[(C^4H^5)^4SbCl], 3Hg^2Cl^2$ en cristaux aplatis solubles dans l'eau et dans l'alcool, et $4[(C^4H^5)^4SbCl], 5Hg^2Cl^2$, corps pulvérulent, difficilement soluble dans l'eau.

Il se combine au chlorure platinique pour former un *chloroplatinate :*

$$4[(C^4H^5)^4SbCl]3PtCl^4,$$

sensiblement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce sel est en beaux cristaux jaunes.

OXYDE ET SELS DE L'OXYDE.

Oxyde de tétréthylstibonium $(C^4H^5)^4SbOHO$, en atomes $(C^2H^5)^4SbOH$. — On décompose l'iodure par l'oxyde d'argent. On ajoute à la liqueur aqueuse une goutte d'acide chlorhydrique pour séparer les traces d'oxyde d'argent passées en solution. La liqueur limpide, concentrée dans le vide, laisse un liquide épais, caustique et se rapprochant de la potasse par l'ensemble de ses réactions.

Les sels de cet oxyde qui ont été étudiés spécialement sont l'azotate, le sulfate et l'oxalate.

Azotate $(C^4H^5)^4SbOAzO^5$. — On fait réagir l'azotate d'argent sur l'iodure du radical. Par évaporation on obtient de longues aiguilles cristallines.

Sulfate $[C^4H^5)^4SbO]^2S^2O^6$. — On sature l'oxyde par l'acide sulfurique, ou l'on opère par double décomposition. L'évaporation de la solution le donne en petits cristaux.

PENTAÉTHYLSTIBINE.

Formule { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^5Sb$
{ Atom. . . . . $(C^2H^5)^5Sb$.

Ce composé se forme, d'après Buckton, par réaction du zinc éthyle sur l'iodure de triéthylstibine. La réaction est énergique. Entre autres produits, on recueille à la distillation, entre 160° et 170°, un produit de formule $(C^4H^5)^4Sb$ qui représente un mélange de $(C^4H^5)^3Sb$ et $(C^4H^5)^5Sb$.

Ce dernier produit semble se décomposer par distillation. (Buckton, *Répert. de Chimie prat.*, 1860, t. II, p. 405.)

STIBINES COMPLEXES.

On connaît une série de combinaisons tout à fait comparables aux dérivés de l'éthylstibonium en supposant un radical éthyle remplacé par un méthyle. Ces composés complexes sont des combinaisons de méthyltriéthylstibonium ; leur étude a été faite par Friedlander (*Journ. für prakt. Chem.*, t. LXX, p. 449. *Jahres.* 1857, p. 423).

Le composé le plus important est l'iodure, qu'on forme directement et qui sert à préparer les autres sels.

Iodure de méthyltriéthylstibonium $(C^4H^5)^3(C^2H^3)SbI$. — On fait réagir l'éther méthyliodhydrique sur la triéthylstibine, placée sous une couche d'eau, en présence d'acide carbonique. Ce composé est en cristaux rhombiques, solubles dans 2 parties d'eau à 20° ; ils sont obtenus par évaporation de leur solution aqueuse. Ils sont solubles dans l'alcool, doués d'une saveur amère, et possèdent un pouvoir rotatoire : les solutions de ce corps dévient à droite le plan de polarisation.

L'oxyde d'argent dégage de cet iodure la base libre, c'est-à-dire l'*oxyde de méthyltriéthylstibonium* $(C^4H^5)^3(C^2H^3)SbO,HO$, en atome $(C^2H^5)^3(CH^3)Sb,OH$.

Cet oxyde est une base huileuse, fortement alcaline, non volatilisable, et dont les sels sont cristallisables. Il précipite les oxydes métalliques et redissout les oxydes de zinc et d'alumine.

L'iodure de méthyltriéthylstibonium donne avec le chlorure mercurique un précipité $2[(C^4H^5)^3(C^2H^3)SbI]3Hg^2I^2$, en même temps qu'un chlorure reste en dissolution.

Cet *iodomercurate* est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cette dernière solution l'abandonne par évaporation en aiguilles jaunâtres fusibles à 100°.

Les autres sels sont les suivants :

Chlorure $(C^4H^5)^3(C^2H^3)SbCl$. — Résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur la base ; ou théoriquement de l'action du chlorure d'argent sur l'iodure du radical. Il est cristallisé en petites aiguilles.

Iodure de mercure et de méthyltriéthylstibonium $(C^4H^5)^3(C^2H^3)SbI,Hg^2I^2$. — Petites tables rhombiques obtenues en ajoutant 1 équivalent d'iodure mercurique à 1 équivalent de l'iodure du radical en solution.

Sulfure $[(C^4H^5)^3(C^2H^3)Sb]^2S^2$. — Sel en masses oléagineuses, très soluble et comparable aux sulfures alcalins.

Azotate $(C^4H^5)^3(C^2H^3)SbOAzO^5$. — Formé par double décomposition entre l'azotate d'argent et l'iodure de la base. — Cristallisable.

Sulfate $[(C^4H^5)^3(C^2H^3)SbO]^2S^2O^6$. — Cristaux déliquescents, fusibles à 100°.

On a obtenu aussi les deux *oxalates*, l'*oxalate neutre* $[(C^4H^5)^3(C^2H^3)SbO]^2C^4O^6$,

cristallisable en aiguilles facilement solubles dans l'eau, et l'*oxalate acide* $[(C^4H^5)^3(C^2H^3)SbO]HOC^4O^6$, ainsi que les *carbonate, formiate, acétate* et *butyrate*.

COMPOSÉS AMYLIQUES.

Les composés amyliques de l'antimoine ont été étudiés par Berlé (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XCVII, p. 316) et par Cramer (*Jahr.* 1855, p. 590).

On indique, parmi les composés amyliques, l'existence d'une diamylstibine analogue au cacodyle. C'est là un fait important et qui mérite d'être étudié à nouveau avant d'être considéré comme définitivement établi.

DIAMYLSTIBINE.

Formules { Équiv. . . . . $[(C^{10}H^{11})^2Sb]^2$
{ Atom. . . . . $\left[\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle CH - CH^2 - CH^2)^2Sb\right]^2$

La diisoamylstibine se forme par distillation, à haute température, de la triisoamylstibine.

Le produit de la distillation, chauffé à 80°, laisse un résidu qui est considéré comme de la diamylstibine. C'est un liquide vert jaunâtre, plus dense que l'eau, insoluble dans l'eau, et miscible en toute proportion à l'alcool et à l'éther. Il ne fume pas à l'air, mais fait explosion dans l'oxygène lorsqu'on élève un peu la température.

L'air le transforme peu à peu en un mélange d'oxyde et de carbonate.

Les *sels* sont amorphes; on les prépare en combinant au brome la diamylstibine en solution dans l'alcool et en décomposant le bromure par l'oxyde d'argent, d'où résulte de l'*oxyde de diamylstibine* qu'on précipite par l'eau, après filtration.

TRIISOAMYLSTIBINE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^{10}H^{11})^3Sb$
{ Atom. . . . . $\left[\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle CH - CH^2 - CH^2)^3Sb.\right.$

On fait agir l'iodure d'isoamyle sur un mélange d'antimoniure de potassium et de sable. On chauffe doucement; on distille l'excès d'éther amylique, on laisse refroidir et on reprend par l'éther.

Les dissolutions éthérées sont introduites dans un ballon plein d'acide carbonique, additionnées d'un peu d'eau et distillées. Il reste alors un liquide qui fume à l'air, sans cependant s'enflammer, dont la densité est 1,0587 (Cramer) ou, d'après Berlé, 1,1333 à 17°.

Chauffée avec l'iodure d'amyle, la triamylstibine n'a pas donné d'iodure d'amylstibonium.

Cette base s'oxyde peu à peu à l'air en se transformant en une poudre blanche, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et qui semble être un mélange d'*oxyde de triamylstibine* et d'oxyde d'antimoine.

L'oxyde traité par les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique donne les *chorure, bromure* et *iodure*. Ces sels sont des liquides épais et huileux. Le chlorure, soluble dans l'alcool et l'éther, est précipité de sa solution alcoolique par addition d'eau.

L'oxyde traité par l'hydrogène sulfuré se convertit en *sulfure double* $(C^{10}H^{11})^3 2SbS^2 2SbS^3$ (?) : sel orangé.

L'*azotate* $(C^{10}H^{11})^3Sb(AzO^6)^2$ est formé par double décomposition. Il est en cristaux étoilés, insolubles dans l'eau, et solubles dans l'alcool.

Le *sulfate* $(C^{10}H^{11})^3SbS^2O^8$. — Composé huileux, incristallisable, obtenu par double décomposition.

II

Radicaux dérivés de l'arsenic.

Arsines.

De même que l'azote à l'état de combinaison hydrogénée s'unit avec les alcools, de l'eau étant éliminée, pour donner les éthers ammoniacaux ou amines ; de même les autres corps simples de la même famille naturelle sont susceptibles de se combiner aux substances organiques pour donner des composés qui se rapprochent des amines. Les phosphines en particulier sont dans ce cas ; mais de plus les phosphines se conduisent aussi comme des radicaux orgauo-métalliques.

Les dérivés de l'arsenic ou ARSINES présentent des propriétés toutes différentes, car les arsines ne peuvent en aucun cas se combiner aux hydracides pour donner des sels.

Nous devons rappeler que les arsines se combinent aux éthers iodhydriques pour donner des iodures de composés quaternaires, susceptibles de fournir des hydrates correspondants. Les hydrates sont des bases puissantes, comparables aux hydrates d'ammonium et de phosphonium.

Les arsines dérivent de AsH^3, comparable à AzH^3 ; mais AsX^3 ne représentant point la limite de saturation de l'arsenic, de pareils composés fixeront directement 2 équivalents de chlore, de brome, ou d'iode, d'oxygène, de soufre, etc...

Soit $(C^4H^5)^3$ As. Triéthylarsine. Type AsX^3.

Ce composé passe par simple phénomène d'addition au type AsX^5 ;

Soit :	$(C^4H^5)^3AsCl^2$	Chlorure de triéthylarsine
	$(C^4H^5)^3AsBr^2$	Bromure —
	$(C^4H^5)^3AsI^2$	Iodure —
	$(C^4H^5)^3AsO^2$	Oxyde —
	$(C^4H^5)^3AsS^2$	Sulfure —

Les hydrates quaternaires se décomposent à la distillation, mais leur mode de décomposition les différencie des phosphoniums, car un hydrate de phosphonium donne à la distillation un carbure saturé et l'oxyde d'une triphosphine :

$$R^4POHO = R^3PO^2 + [R + H].$$

Si dans un composé éthylique phosphoré $R = C^4H^5$, on aura C^4H^6, tandis qu'un hydrate d'arsonium donne, à la distillation de l'eau, une triarsine, et un carbure différent de R par 1 équivalent d'hydrogène en moins :

$$R^4AsOHO = H^2O^2 + R^3As + [R - H].$$

Supposons encore $R = C^4H^5$; on aura ici C^4H^4.

Il existe aussi des composés arsenicaux ne répondant pas à AsH^3, ou, pour être plus général, au type de l'ammoniaque et de l'ammonium : tel est le *cacodyle* $[(C^2H^5)^2As]^2$.

On doit le considérer comme dérivé de $2AsH^3$, chaque équivalent d'hydrogène arsénié ayant perdu H : soit $AsH^2 - H^2As$.

Le cacodyle devient alors $[As(C^2H^5)^2 - (C^2H^5)^2As]$, car les radicaux d'atomicité impaire n'existent point en liberté ; si l'on dégage $(C^2H^5)^2As$ dans une réaction, ce corps double aussitôt sa molécule.

Ce composé incomplet reviendra, dans les différentes conditions de combinaisons où on le placera, à l'une des formules générales des composés arsenicaux AsX^3 ou AsX^5.

Aussi $[As(C^2H^5)^2 - (C^2H^5)^2As] + Cl^2 = (C^2H^5)^2AsCl + (C^2H^5)^2AsCl.$

Le cacodyle se dédoublera donc pour donner :

$$\left.\begin{array}{l} (C^2H^5)^2AsBr \\ (C^2H^5)^2AsI \\ (C^2H^5)^2AsCy \end{array}\right\} \text{du type } AsX^3.$$

Avec un grand excès d'oxygène, de chlore, de brome, etc...,
On aura

$$\left.\begin{array}{l} (C^2H^5)^2AsO^3 \\ (C^2H^5)^2AsCl^3 \\ (C^2H^5)^2AsBr^3 \\ (C^2H^5)^2AsI^3 \end{array}\right\} \text{du type } AsX^5.$$

Mais, de même que AsO^3 est plus stable que AsO^5, sous l'influence de la chaleur, en distillant par exemple :

$$\left.\begin{array}{lll} (C^2H^5)^2AsCl^3 & \text{devient} & C^2H^5Cl + (C^2H^5)AsCl^2 \\ (C^2H^5)^2AsBr^3 & — & C^2H^5Br + (C^2H^5)AsBr^2 \\ (C^2H^5)^2AsI^3 & — & C^2H^5I + (C^2H^5)AsI^2 \end{array}\right\} \text{du type } AsX^3.$$

En vertu de ces considérations, on doit obtenir le groupement R^5As, R représentant un résidu alcoolique, soit $(C^2H^3)^5As$. R^4As ne pourrait exister libre; mis en liberté, il deviendrait $2[R^4As]$.

MÉTHYLARSINES.

On connaît plusieurs dérivés arsenicaux de l'alcool méthylique à l'état de liberté ou seulement en combinaison.

Ce sont :

Arsenmonométhyle	Éq. $(C^2H^3)As$ At. $(CH^3)As$	Radical non isolé.
Arsendiméthyle	Éq. $[(C^2H^3)^2As]^2$ At. $[(CH^3)^2As]^2$	
Arsentriméthyle	Éq. $(C^2H^3)^3As$ At. $(CH^3)^3$	
Arsenméthylium	Éq. $(C^2H^3)^4As$ At. $(C^2H^3)^4As$	Radical non isolé.
Arsine pentaméthylique	Éq. $(C^2H^3)^5As$ At. $(CH^3)^5As$	

COMPOSÉS MONOMÉTHYLIQUES

ARSENMONOMÉTHYLE.

Formules { Éq. $(C^2H^3)As$ / At. $(CH^3)As$.

Syn. : Monométhylarsine.

Ce radical n'a pas encore été isolé. Nous devons à M. Bayer l'étude de ses principaux composés.

Les principaux composés monométhyliques sont :

Bichlorure d'arsenmonométhyle	Éq. $(C^2H^3)AsCl^2$	At. $(CH^3)AsCl^2$
Tétrachlorure	Éq. $(C^2H^3)AsCl^4$	At. $(CH^3)AsCl^4$
Biiodure	$(C^2H^3)AsI^2$	$(CH^3)AsI^2$
Sulfure	$(C^2H^3)AsS^2$	$(CH^3)AsS$
Oxyde	$(C^2H^3)AsO^2$	$(CH^3)AsO$
Acide arsenmonométhylique	$(C^2H^3)AsH^2O^6$	$(CH^3)AsH^2O^3$.

Formation. — Il se forme : 1° combiné au chlore, au brome ou à l'iode quand on distille les trichlorure, tribromure ou triiodure de cacodyle :

$$(C^2H^3)^2AsCl^3 = C^2H^3Cl + (C^2H^3)AsCl^2$$
$$(C^2H^3)^2AsBr^3 = C^2H^3Br + (C^2H^3)AsBr^2;$$

2° En distillant 1 équivalent de cacodyle et 6 équivalents d'iode :

$$[(C^2H^3)^2As]^2 + 6I = 2C^2H^3I + 2(C^2H^3)AsI^2$$

Ou ce qui revient au même 2 équivalents d'iode et 1 équivalent d'iodure de cacodyle

$$(C^2H^3)^2AsI + I^2 = C^2H^3I + (C^2H^3)AsI^2$$

Il se dégage de l'iodure de méthyle et on recueille un produit cristallisé en beaux prismes jaunes qui est $(C^2H^3)AsI^2$, corps qui rentre dans la formule générale AsX^3.

3° En faisant agir pendant longtemps l'acide chlorhydrique sur l'acide cacodylique $(C^2H^3)^2AsO^3HO$ qui se dédouble en éther méthylchlorhydrique, chlorure de monométhylarsine et eau

$$(C^2H^3)^2AsO^3HO + 3HCl = C^2H^3Cl + (C^2H^3)AsCl^2 + 2H^2O^2.$$

BICHLORURE D'ARSENMONOMÉTHYLE.

Form. { Éq. . . . . $(C^2H^3)AsCl^2$
{ At. . . . . $(CH^3)AsCl^2$.

Formation. — Il prend naissance par action prolongée de l'acide chlorhydrique gazeux et sec sur l'acide cacodylique.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, lourd, bouillant à 133° ; assez soluble dans l'eau sans décomposition et ne fumant pas à l'air. Ses vapeurs sont très irritantes.

Il est susceptible d'absorber 2 équivalents de chlore et de donner un tétrachlorure d'arsenmonométhyle très facilement dissociable rentrant dans le type AsX^5.

TÉTRACHLORURE D'ARSENMONOMÉTHYLE.

Form. { Éq. . . . . $(C^2H^3)AsCl^4$
{ At. . . . . $(CH^3)AsCl^4$.

Il se forme par action du chlore sur le bichlorure en solution dans le sulfure de carbone. On refroidit vers — 10° ; à mesure que le chlore est absorbé, le tétrachlorure se sépare en gros cristaux.

Cette combinaison est très instable, elle se décompose déjà à 0° en éther méthylchlorhydrique et chlorure d'arsenic.

BIIODURE D'ARSENMONOMÉTHYLE.

Form. { Éq. . . . . $(C^2H^3)AsI^2$
At. . . . . $(CH^3)AsI^2$.

Formation. — Il est produit :

1° Comme il a été dit, en faisant réagir l'iode sur l'iodure de cacodyle. On distille 1 équivalent d'iodure de cacodyle avec 2 équivalents d'iode;

2° En faisant réagir l'acide iodhydrique sur l'oxyde d'arsenmonométhyle :

$$(C^2H^3)AsO^2 + 2HI = (C^2H^3)AsI^2 + H^2O^2.$$

Propriétés. — Cet iodure est en longues aiguilles cristallines jaunes, fusibles à 25°, volatiles au-dessus de 200°.

Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, dans l'alcool et dans le sulfure de carbone.

SULFURE D'ARSENMONOMÉTHYLE.

Form. { Éq. . . . . $(C^2H^3)AsS^2$
At. . . . . $(CH^3)AsS$.

Formation. — Il se prépare par l'action du gaz sulfhydrique sur le bichlorure d'arsenmonométhyle :

$$(C^2H^3)AsCl^2 + H^2S^2 = 2HCl + (C^2H^3)AsS^2.$$

Propriétés. — C'est un corps cristallisé en petits prismes insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, dans l'éther et plus solubles encore dans le sulfure de carbone.

Ces cristaux fondent à 110°, et se décomposent à température plus élevée.

Sa formule est comparable à celle de l'oxyde d'arsenmonométhyle.

OXYDE D'ARSENMONOMÉTHYLE.

Form. { Éq. . . . . $(C^2H^3)AsO^2$
At. . . . . $(CH^3)AsO$.

Formation. — Il prend naissance lorsqu'on décompose le bichlorure d'arsenmonométhyle, maintenu sous l'eau, par du carbonate de potasse ou de soude :

$$(C^2H^3)AsCl^2 + K^2O^2C^2O^4 = 2KCl + (C^2H^3)AsO^2 + C^2O^4.$$

Préparation. — Dans cette réaction il se dégage du gaz carbonique, l'oxyde

formé est séparé du résidu par l'alcool absolu et on distille dans un courant de gaz carbonique. On obtient un liquide huileux qui cristallise par refroidissement.

Mais on a de plus beaux cristaux par l'évaporation spontanée d'une solution de cet oxyde dans le sulfure de carbone.

Propriétés. — Cet oxyde, obtenu par évaporation de la solution sulfocarbonique, est en grands cristaux cubiques, inaltérables à l'air, fusibles à 95°, ne distillant pas seule sans décomposition, mais bien avec la vapeur d'eau. Ils ont une odeur d'assa fœtida, sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

Conservés, ils prennent un aspect porcelainé.

L'acide chlorhydrique régénère le bichlorure d'arsenmonométhyle :

$$(C^2H^3)AsO^2 + 2HCl = (C^2H^3)AsCl^2 + H^2O^2.$$

L'acide azotique l'oxyde et le transforme en acide arsenmonométhylique :

$$(C^2H^3)AsO^2 + O^2 + H^2O^2 = (C^2H^3)AsO^4H^2O^2.$$

Les oxydes qui cèdent facilement leur oxygène agissent de même; ainsi l'oxyde d'argent, l'oxyde de mercure produisent la même transformation.

Avec les oxydes alcalins par distillation on obtient de l'oxyde de cacodyle et de l'acide arsénieux :

$$4[(C^2H^3)AsO^2] = 2AsO^3 + [(C^2H^3)^2AsO]^2.$$

ACIDE ARSENMONOMÉTHYLIQUE.

Form. { Éq. . . . . $(C^2H^3)AsH^2O^6$
{ At. . . . . $(CH^3)AsH^2O^3$.

Syn. : Acide monométhylarsinique.

Le terme $(C^2H^3)AsO^2$ ne répondant pas au produit saturé que peut donner l'arsenic, il est évident qu'un produit plus oxydé est possible. Ce produit existe en effet, c'est l'acide arsenmonométhylique.

Formation. — On fait agir les oxydants sur l'oxyde d'arsenmonométhyle, par exemple l'acide azotique, l'oxyde d'argent, l'oxyde de mercure.

1° Lorsqu'on fait réagir l'oxyde d'arsenmonométhyle sur l'oxyde mercurique, on a :

$$(C^2H^3)AsO^2 + Hg^2O^2 + H^2O^2 = (C^2H^3)AsH^2O^6 + Hg^2;$$

2° En faisant réagir sur le bichlorure d'arsenmonométhyle l'oxyde d'argent jusqu'à ce qu'il n'y ait plus réduction, on a :

$$(C^2H^3)AsCl^2 + 4AgOHO = (C^2H^3)AsH^2O^6 + 2AgCl + Ag^2 + H^2O^2.$$

Préparation. — Lorsqu'on opère avec l'oxyde d'argent, dans la première phase de la réaction il se forme du chlorure d'argent et de l'oxyde d'arsenmonométhyle; postérieurement l'oxyde se change en acide.

Le liquide qui contient l'acide est transformé en sel de baryte par addition d'eau de baryte en léger excès; l'excès de baryte est séparé par l'acide carbonique, et après filtration, la liqueur ayant été évaporée, est reprise par un peu d'eau et additionnée d'alcool.

L'arsenmonométhylate de baryte précipite alors en cristaux aiguillés de la formule

$$(C^2H^3)AsO^4.Ba^2O^2 + 10H^2O^2.$$

On aura l'acide à l'état de liberté en décomposant le sel barytique par une quantité équivalente d'acide sulfurique.

Propriétés. — Cet acide est cristallisable ; les cristaux sont volumineux, en forme de fer de lance, ou en feuilles cristallines.

La solution du sel de baryte précipite par le nitrate d'argent. L'arsenmonométhylate d'argent a pour formule $(C^2H^3)AsAg^2O^6$.

On pourrait, par action ménagée de l'acide chlorhydrique sur ce sel, repasser à l'acide arsenmonométhylique.

COMPOSÉS DIMÉTHYLIQUES.

Les composés dyméthylés dérivent de $(AsH^3)^2-H^2$.

C'est dans cette série que se rangent le cacodyle et ses dérivés.

Les principaux composés sont :

Le cacodyle $[(C^2H^3)^2As]^2$;

Le chlorure de cacodyle $(C^2H^3)^2AsCl$, le bromure, l'iodure et le cyanure ;

Le trichlorure $(C^2H^3)^2AsCl^3$;

L'oxyde de cacodyle $[(C^2H^3)^2As]^2O^2$ et ses sels ;

Le bioxyde $C^8H^{12}As^2O^4 = (C^2H^3)^2AsO.(C^2H^3)^2AsO^3 = [(C^2H^3)^2As]^2O^4$;

L'acide cacodylique $(C^2H^3)^2AsHO^4$ et ses sels ;

Le sulfure $[(C^2H^3)^2As]^2S^2$;

Le bisulfure $[(C^2H^3)^2As]^2S^4$;

Les sulfocacodylates $[(C^2H^3)^2As]MS^4$.

ARSENDIMÉTHYLE.

Form. { Éq. $[(C^2H^3)^2As]^2 = Kd^2$
At. $[(CH^3)^2As]^2$.

Syn. : Cacodyle. Liqueur de Cadet. Alcarsine.

HISTORIQUE.

Le cacodyle répond à la formule $[(C^2H^3)^2As]^2$; il dérive de $AsH^2—AsH^2$, soit H^4As^2, les 4H étant remplacés par $4C^2H^3$.

Le cacodyle est le radical le plus anciennement connu. Il fut nommé cacodyle à cause de son odeur fétide (κακός et ὄζειν) et fut découvert en 1760 par Cadet, qui, en distillant un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse, obtint un liquide fumant, arsenical, qu'on nomma d'abord *liqueur fumante de Cadet* et plus tard *alkarsine* ou encore *alcarsine*. Thenard admit que dans cette distillation il se forme du gaz carbonique, de l'hydrogène arsénié et de l'hydrogène carboné en même temps que des produits liquides contenant de l'arsenic.

Le liquide obtenu est un mélange de plusieurs corps, mais en fait les produits gazeux ne contiennent pas d'hydrogène arsénié.

Berzélius pensait que le cacodyle était une combinaison d'acide arsénieux et d'acide acétique anhydre, ou d'acide arsénieux et d'acétone, ou enfin d'acide acétique et d'hydrogène arseniqué.

L'étude de ces produits fut reprise par M. Bunsen, qui montra que ce liquide est un mélange de cacodyle et d'oxyde de cacodyle. Il étudia ces deux composés.

En 1842, M. Bunsen l'obtint à l'état de pureté en décomposant par le zinc le chlorure de cacodyle, et il reconnut son rôle de radical composé. Mais la constitution de ce corps fut établie par MM. Cahours et Riche, qui le préparèrent par action de l'éther méthyliodhydrique sur l'arséniure de sodium riche en sodium.

Comme dès l'abord on n'avait pu obtenir le cacodyle par double décomposition directe des composés méthyliques, on expliquait sa formation en disant que l'acide acétique contient les éléments du formène et de l'acide carbonique, et que dans son action sur l'acide arsénieux il se dédouble en ces deux corps sous l'influence de la chaleur.

La réaction de l'éther méthyliodhydrique et de l'arséniure de sodium a l'avantage de montrer l'analogie qui existe entre le cacodyle et les autres radicaux organo-métalliques.

Formation. — 1° On distille au bain de sable un mélange d'acétate de potasse sec et d'acide arsénieux, le mélange étant fait à parties égales.

2° On fait agir l'éther méthyliodhydrique sur l'arséniure de sodium ; il est alors mélangé d'arsentriméthyle et d'iodure de tétraméthylarsonium (Cahours et Riche). La formule suivante représente la réaction

$$4C^2H^3I + 2AsNa^3 = 4NaI + [(C^2H^3)^2As]^2.$$

On en obtient seulement une petite quantité.

3° En chauffant un sel de cacodyle, le chlorure par exemple, à 100°, avec du zinc dans une atmosphère carbonique (Bunsen) :

$$2[(C^2H^3)^2AsCl] + Zn^2 = 2ZnCl + [(C^2H^3)^2As]^2.$$

Préparation. — C'est à la réaction réciproque de l'acétate de potasse et de l'acide arsénieux qu'il convient d'avoir recours. On opère, comme le prescrit M. Bunsen, en distillant au bain de sable, dans une cornue de verre, un mélange de parties égales d'acétate de potasse *sec* et d'acide arsénieux. On refroidit le récipient, qui doit être muni d'un long tube permettant d'envoyer tous les gaz dans une bonne heminée, pour garantir l'opérateur contre l'action vénéneuse des produits de la

réaction. On chauffe peu à peu la cornue de manière à en faire rougir le fond.

Dans le récipient on trouve trois couches : la couche inférieure consiste en arsenic surnagé d'un liquide brun et oléagineux de cacodyle impur. La couche supérieure est un mélange d'eau d'acétone et d'acide acétique : 100 p. d'acétate de potasse et 100 p. d'acide arsénieux donnent, si l'on a soin de refroidir convenablement le récipient, 30 p. de produit arsenical.

Comme celui-ci est très inflammable, on le décante au moyen d'un siphon, dont la longue branche aboutit au-dessous de la surface de l'eau placée dans un flacon.

Ce mélange de cacodyle et d'oxyde de cacodyle, après avoir été lavé à l'eau, est rectifié sur la potasse solide et traité par l'acide chlorhydrique concentré. Ce qui le change en chlorure de cacodyle $(C^2H^3)^2AsCl$, liquide oléagineux, bouillant vers 100°, peu soluble dans l'eau et fort oxydable. Ce chlorure, chauffé avec du zinc dans un tube scellé, fournit du chlorure de zinc et du cacodyle libre, que l'on rectifie dans un courant d'hydrogène.

Quand le zinc réagit sur le chlorure de cacodyle à 100°, le chlorure de zinc formé reste en solution et la réaction continue avec la plus grande régularité. On obtient à la fin une masse solide. Traitée par l'eau, elle abandonne le chlorure de zinc et le cacodyle tombe au fond du liquide avec l'excès de zinc ; on le dessèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie plusieurs fois dans un courant d'hydrogène ou de gaz carbonique.

En tous cas la préparation du cacodyle est une opération délicate, vu l'inflammabilité spontanée de ce corps. Aussi peut-on opérer avantageusement dans un appareil à deux boules et plein d'acide carbonique, semblable à celui dont s'est servi M. Bunsen. (Cet appareil est figuré dans *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXII, p. 29.)

Pour préparer le cacodyle on pourrait avoir recours au bromure de cacodyle, mais dans ce cas il faut chauffer un peu plus.

Le sulfure de cacodyle, chauffé en présence de mercure à 200° ou 300°, produit aussi du cacodyle.

De même que le chlorure n'est point le seul sel qu'on puisse employer, de même on peut remplacer le zinc par le fer, l'étain ou plutôt l'amalgame d'étain solide.

Propriétés. — Le cacodyle est un liquide transparent, plus dense que l'eau, incolore, visqueux, fumant à l'air et spontanément inflammable.

L'odeur est spéciale et très désagréable, elle rappelle celle de l'hydrogène arsénié.

Il est très vénéneux et les vapeurs sont dangereuses à respirer.

Il est peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool et dans l'éther, bout à 170° et cristallise à — 6° en prismes quadrangulaires ou à base carrée.

Densité de vapeur 7,101. $[(C^2H^3)^2As]^2 = 7,255$ théoriquement.

Chauffé vers 400°, le cacodyle se décompose complètement en arsenic métallique, formène et éthylène; le volume de formène est double du volume d'éthylène :

$$[(C^2H^3)^2As]^2 = As^2 + 2C^2H^4 + C^4H^4.$$

L'action très ménagée de l'oxygène change le cacodyle en oxyde $(C^2H^3)^2AsO$: on

produit bien cette transformation en faisant arriver de l'air bulle à bulle dans le cacodyle ; au passage de chaque bulle il se produit des nuages en même temps que se fixe l'oxygène, mais un excès d'oxygène donne du cacodylate de cacodyle,

$$(C^2H^3)^2AsO^2,$$

ou plutôt

$$(C^2H^3)^3AsO,(C^2H^3)^2AsO^3,$$

qui finit par se transformer en acide cacodylique, $(C^2H^3)^2AsO^3HO$.

La propriété que possède le cacodyle de s'enflammer spontanément à l'air est due à l'état d'instabilité de la molécule $(C^2H^3)^2As=As(C^2H^3)^2$, laquelle tend à revenir à l'un des états d'équilibre des composés arsenicaux, c'est-à-dire soit à la formule AsX^3, soit à la formule AsX^5.

Lorsque le cacodyle brûle, c'est avec une flamme bleu pâle, et en produisant de l'eau, du gaz carbonique et de l'acide arsénieux si l'oxygène ou l'air sont en quantité suffisante; dans le cas contraire, il se dépose le corps rouge que M. Bunsen a nommé érythrarsine et de l'arsenic métallique.

Le cacodyle brûle aussi dans le chlore gazeux ; il décolore immédiatement la solution aqueuse de chlore et donne du chlorure de cacodyle :

$$[(C^2H^3)^2As]^2 + Cl^2 = 2(C^2H^3)^2AsCl.$$

Dans le cas où le chlore serait en grand excès, il devrait se former du trichlorure de cacodyle,

$$[(C^2H^3)^2As]^2 + 3Cl^2 = 2(C^2H^3)^2AsCl^3;$$

mais ce trichlorure au contact de l'eau est aussitôt décomposé en acide chlorhydrique et acide cacodylique :

$$(C^2H^3)^2AsCl^3 + 2H^2O^2 = 3HCl + (C^2H^3)^2AsHO^4.$$

Il s'unit aussi directement au brome et à l'iode.

Le soufre se dissout dans le cacodyle en donnant un sulfure; si le soufre est en excès il se forme un bisulfure.

Il s'unit aux éthers chlorhydrique, iodhydrique et bromhydrique, ainsi qu'à l'iodure d'amyle et au propylène iodé.

L'acide sulfurique fumant dissout le cacodyle sans coloration; à froid il se dégage déjà de l'acide sulfureux, à chaud il distille une matière à odeur éthérée et agréable.

L'acide azotique le convertit en nitrate d'oxyde de cacodyle.

Le mélange, traité par le nitrate d'argent, donne un précipité cristallin de nitrate de cacodyle et d'argent.

Le cacodyle réduit le chlorure mercurique en chlorure mercureux avec production de chloromercurate de cacodyle.

•

FLUORURE DE CACODYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^2AsFl$
Atom. . . . . $(CH^3)AsFl$.

Le fluorure de cacodyle paraît se former lorsqu'on distille du chloromercurate de cacodyle avec de l'acide fluorhydrique concentré. On obtient un liquide incolore d'odeur nauséabonde et qui attaque le verre. Ce corps a été regardé comme du fluorure de cacodyle.

Il ne se dissout pas dans l'eau, mais semble s'y décomposer.

DÉRIVÉS CHLORES

CHLORURE DE CACODYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)AsCl$
Atom. . . . . $(CH^3)AsCl$.

Syn. : Monochlorure de cacodyle, ou chlorarsine.

Formation. — Il s'obtient : 1° en distillant le chloromercurate de cacodyle avec de l'acide chlorhydrique concentré :

$$[(C^2H^3)^2As]^2O^2 4HgCl + 2HCl = H^2O^2 + 4HgCl + 2(C^2H^3)^2AsCl;$$

2° En distillant un mélange d'oxyde de cacodyle et d'acide chlorhydrique :

$$[(C^2H^3)^2As]^2O^2 + 2HCl = H^2O^2 + 2(C^2H^3)^2AsCl;$$

3° En faisant agir une solution aqueuse de chlore sur le cacodyle.

Préparation. — Lorsqu'on a recours au premier mode de formation indiqué, le produit distillé contient de l'acide, dont on se débarrasse en le mettant en contact avec de la magnésie ou de la chaux et du chlorure de calcium pour séparer l'eau. On rectifie ensuite dans le gaz carbonique.

Avec le second procédé, si l'on fait réagir le gaz chlorhydrique sec en excès sur l'oxyde de cacodyle, il se forme deux couches : l'une, supérieure, fluide, est du chlorure de cacodyle ; l'autre, inférieure, épaisse et visqueuse, est une combinaison d'eau et de chlorure de cacodyle ; le chlorure de calcium en sépare du chlorure de cacodyle.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, plus dense que l'eau, à laquelle il communique son odeur bien qu'il y soit presque insoluble. Sa solubilité est très

faible dans l'éther et très marquée dans l'alcool, qui le dissout en toutes proportions.

Il possède une odeur forte et étourdissante ; mêlé à l'air, il attaque fortement les yeux.

Il bout un peu au-dessus de 100°, et reste liquide à — 45°. La densité de vapeur a été trouvée égale à 4,56 — 4,85.

Lorsque l'air arrive lentement en contact avec le chlorure de cacodyle, il s'y dépose lentement de beaux cristaux d'acide cacodylique. — Vers 100°, la vapeur de chlorure de cacodyle est spontanément inflammable ; mélangée à de l'oxygène, elle détone violemment sous l'influence de la chaleur.

Il s'enflamme spontanément dans une atmosphère de chlore en déposant du charbon, tandis que si l'action est graduée, on a $(C^2H^3)^2AsCl^3$.

L'acide azotique concentré l'attaque avec explosion.

Mis en contact avec une dissolution d'azotate d'argent, le chlorure de cacodyle en solution alcoolique abandonne tout son chlore à l'état de chlorure d'argent.

La chaux et la baryte ne lui enlèvent pas son chlore à froid.

La potasse en solution alcoolique le décompose en donnant du chlorure de potassium et un liquide éthéré soluble dans l'eau et dans l'alcool (aréthose de Laurent).

Le gaz ammoniac le transforme en une masse blanche qui contient du chlorhydrate d'ammoniaque.

Les acides faibles ne le décomposent pas, tandis que les acides phosphorique et sulfurique en dégagent de l'acide chlorhydrique.

Le brome, lorsqu'on prend soin de graduer son action sur le chlorure de cacodyle, donne un chlorobromure comparable comme formule au trichlorure de cacodyle.

La formule de ce corps est $(C^2H^3)^2AsClBr^2$.

L'eau décompose le chlorure de cacodyle à chaud et donne un *oxychlorure de cacodyle*, auquel on a assigné la formule $C^4H^6AsCl,xC^8H^{12}As^2O^2$, mais la formule $6(C^2H^3)^2AsCl,[(C^2H^3)^2As]^2O^2$ est la plus probable.

On obtient le même produit par action de l'acide chlorhydrique étendu sur la liqueur de Cadet ou sur l'oxyde de cacodyle et par distillation ; après rectification sur la craie à l'abri de l'air, et dessiccation sur le chlorure de calcium on redistille.

Cet oxychlorure ou sous-chlorure de cacodyle est liquide, bout à 109°, répand des fumées à l'air, et est doué d'une odeur insupportable.

La densité de vapeur est égale à 5,46.

De ce chlorure de cacodyle, corps non saturé, on peut rapprocher le chlorocuivrite de cacodyle et le chloroplatinate.

Le chlorure de cuivre et le chlorure de platine se combinent en effet au chlorure de cacodyle, absolument comme un corps simple, le chlore par exemple, s'y combinerait pour donner le trichlorure.

Ces combinaisons ne sont ni les seules possibles, ni les seules qui existent, mais comme ces deux chlorures doubles sont les plus stables, nous en dirons quelques mots.

CHLOROCUIVRITE DE CACODYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^2AsClCu^2Cl$
Atom. . . . . $(CH^3)^2AsCl - CuCl$
» . . . . . ou $[(CH^3)^2AsCl]^2Cu''^2Cl^2$.

C'est un volumineux précipité blanc, qui se sépare lorsqu'on ajoute une solution alcoolique de chlorure de cacodyle à une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux.

On le lave à l'acide chlorhydrique concentré, puis à l'eau, en évitant l'action de l'air.

L'air le décompose en donnant des composés arsénieux très fétides ; la chaleur le dédouble en chlorure cuivreux et en chlorure de cacodyle.

CHLOROPLATINATE DE CACODYLE.

Formules { Équiv. . . . . $[(C^2H^3)^2AsCl]^2PtCl^4$
Atom . . . . . $[(CH^3)^2AsCl]^2PtCl^4$.

Formation. — Ce chlorure double est le précipité rouge brique qui se forme lorsqu'on mélange une solution de chlorure de cacodyle avec une solution de chlorure platinique.

Propriétés. — « Ce précipité présente une réaction fort remarquable :

« Lorsqu'on le lave, ou qu'on le fait bouillir dans l'eau, il donne une solution jaune et par le refroidissement le liquide dépose des cristaux d'un corps nouveau.

« Celui-ci représente le chlorure de cacoplatyle $C^4H^4pt^2AsCl + H^2O^2$, c'est-à-dire le chlorure d'un cacodyle dans lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par leur équivalent de platinicum $\left(pt^2 = \frac{Pt}{2}\right)$;[1] (Gerhardt).

« La réaction est la suivante :

$$C^4H^6AsCl + pt^2Cl^2 = 2HCl + C^4H^4Pt^2AsCl. »$$

On a obtenu le bromure et l'iodure de cacoplatyle.

Nous en parlerons après avoir indiqué la préparation et les propriétés du bromure et de l'iodure de cacodyle.

Les principales propriétés du *chlorure de cacoplatyle* $C^4H^4pt^2AsCl$ sont les suivantes :

Il cristallise en fines aiguilles inodores, à saveur nauséabonde, solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool.

1. Pt = 199.

Chauffé, ce sel devient jaune, puis brun, et s'enflamme sans fondre en répandant des fumées arsenicales : il reste un arséniure de platine.

Si on le chauffe seulement à 164°, il n'éprouve aucune décomposition, mais perd 4 pour 100 d'eau qu'il refixe lorsqu'on le fait bouillir dans ce liquide.

Il est soluble en toute proportion dans l'ammoniaque aqueuse, et le résidu de l'évaporation de cette solution est un mélange de cristaux confus, insolubles dans l'alcool.

L'iodure et le bromure de potassium donnent de l'iodure et du bromure de cacoplatyle.

L'azotate d'argent en sépare le chlore à l'état de chlorure.

Au lieu d'écrire le chlorure de cacoplatyle comme il vient de l'être, on peut avec avantage supprimer le symbole $pt^2 = \frac{Pt}{2}$ et introduire Pt dans la formule, qui devient alors $C^8H^8PtAs^2Cl^2$.

Un équivalent de platine remplace 4 équivalents d'hydrogène.

Le chlorure de cacoplatyle cristallisé contient deux molécules d'eau :

$$\text{Soit : } C^8H^8ptAs^2Cl^2 + 2H^2O^2.$$

M. Bunsen (*Rev. scient.*, IX, 305) admet dans ce chlorure et dans les autres sels de cacoplatyle un atome d'hydrogène en plus ; si cela est exact, le chlorure de cacoplatyle serait $C^4H^5PtAsCl$, c'est-à-dire le chlorure d'un cacodyle dans lequel 1 atome d'hydrogène serait remplacé par un de platinosum. Mais la formule de M. Bunsen, dit Gerhardt, n'explique pas le mode de formation de ce sel, à moins qu'il ne se produise en même temps de l'acide cacodylique.

Les eaux mères en contiennent, il est vrai, mais en quantité tellement faible que la présence de ce corps doit être considérée comme accidentelle.

Si, au lieu de faire réagir sur le chlorure de cacoplatyle l'azotate d'argent, on remplace ce dernier sel par le sulfate, la double décomposition a encore lieu et il se forme du sulfate de cacoplatyle.

Sulfate de cacoplatyle $(C^4H^4pt^2As)^2O^2S^2O^6 + 2H^2O^2$. Après avoir opéré la double décomposition qui donne naissance à ce sel, on filtre pour séparer le précipité argentique et on évapore la liqueur dans le vide.

Il est en grains blancs cristallins, inodores, à saveur amère et astringente.

L'air est sur lui sans action, il en est de même d'une température de 160°, mais une chaleur plus forte le décompose.

TRICHLORURE DE CACODYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^2AsCl^3$
Atom. . . . . $(CH^3)^2AsCl^3$.

Formation. — Le trichlorure ou perchlorure de cacodyle se forme :

1° Par l'action ménagée du chlore sur une solution de chlorure de cacodyle dans

le sulfure de carbone. Il est utile de refroidir. C'est un simple phénomène d'addition :

$$(C^2H^3)^2AsCl + Cl^2 = (C^2H^3)^2AsCl^3;$$

2° Par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide cacodylique : deux équivalents de pentachlorure de phosphore et un équivalent d'acide cacodylique donnent un équivalent de trichlorure de cacodyle, un équivalent d'acide chlorhydrique et un équivalent d'oxychlorure de phosphore (Baeyer, *Ann. der Chem. u. Pharm*, t. CVII, p. 265) :

$$2PhCl^5 + (C^2H^3)^2AsHO^4 = 2PhO^2Cl^3 + HCl + (C^2H^3)^2AsCl^3;$$

3° Par action de l'acide chlorhydrique sur l'acide cacodylique, mais on l'obtient difficilement pur par ce procédé.

Propriétés. — Ce corps est cristallisé, soluble dans l'éther, décomposable par l'alcool en éther éthylchlorhydrique et en un composé contenant du chlore et du cacodyle et que M. Bunsen considère comme un perchlorure de cacodyle basique, mais auquel on attribue la formule $(C^2H^3)^2AsO^4H^2Cl$.

On l'obtient en cristaux allongés, par évaporation de sa solution éthérée. L'air humide décompose le trichlorure et le convertit en un perchlorure basique, l'eau le transforme en acide cacodylique et acide chlorhydrique.

Une température de 40° à 50° décompose le trichlorure du cacodyle en chlorure d'arsenmonométhyle et éther méthylchlorhydrique (Baeyer, *loc. cit.*) :

$$(C^2H^3)^2AsCl^3 = (C^2H^3)AsCl^2 + C^2H^3Cl.$$

OXYCHLORURE DE CACODYLE.

Formules { Éq. $6(C^2H^3)^2AsCl.[(C^2H^3)^2As]^2O^2$
At. $6(CH^3)^2AsCl.[(CH^3)^2As]^2O$.

Cet oxychlorure résulterait de la distillation de l'oxyde de cacodyle avec de l'acide chlorhydrique étendu.

Il est liquide, volatil à 109° (Bunsen). Il en a été parlé à propos du chlorure.

DÉRIVÉS BROMÉS.

BROMURE DE CACODYLE.

Formules { Éq. $(C^2H^3)^2AsBr$
At. $(CH^3)^2AsBr$.

Syn. : Bromarsine.

Formation. — On prépare ce corps en distillant du chloromercurate de cacodyle avec de l'acide bromhydrique en solution très concentrée :

$$2[(C^2H^3)^2AsO]4HgCl + 2HBr = 4HgCl + H^2O^2 + 2[(C^2H^3)^2AsBr].$$

Propriétés. — C'est un liquide huileux jaune, ne fumant point à l'air, et que ses propriétés rapprochent du chlorure de cacodyle.

L'eau réagit sur ce sel lorsqu'on élève la température ; elle le dédouble en acide bromhydrique et en sous-bromure, ou pour mieux dire en oxybromure de cacodyle, liquide jaune et fumant de formule $6[(C^2H^3)^2AsBr] + 2[(C^2H^3)^2AsO]$ (Bunsen), corps qui s'obtient aussi en distillant plusieurs fois l'oxyde de cacodyle avec de l'acide bromhydrique.

Chauffé dans une cloche courbe entre 200° et 300°, avec du mercure, le bromure de cacodyle donne du cacodyle et du bromure mercureux.

Le bromure de cacodyle, n'étant point saturé, est susceptible de fixer Br^2 pour donner du *tribromure de cacodyle* $(C^2H^3)^2AsBr^3$, corps très instable qui sous les plus faibles influences se dédouble en bibromure d'arsenmonométhyle et éther méthylbromhydrique.

Bromure de cacoplatyle $C^4H^4pt^2AsBr + H^2O^2$. — On le prépare en mélangeant une solution chaude de chlorure de cacoplatyle avec du bromure de potassium.

Il est tantôt en cristaux assez volumineux, tantôt en petites aiguilles jaunes, solubles dans l'eau à chaud, presque insolubles à froid.

La réaction de ce corps est acide, la saveur arsenicale et désagréable.

DERIVÉS IODÉS.

IODURE DE CACODYLE.

Formules $\begin{cases} \text{Éq. } (C^2H^3)^2AsI \\ \text{At. } (CH^3)^2AsI. \end{cases}$

Syn. : Iodarsine.

Formation. — On distille de l'oxyde de cacodyle avec une solution très concentrée d'acide iodhydrique :

$$[(C^2H^3)^2As]^2O^2 + 2HI = 2(C^2H^3)^2AsI + H^2O^2.$$

Préparation. — Dans cette distillation il passe avec l'eau un liquide huileux qui, par refroidissement, dépose des cristaux tabulaires rhomboïdaux, transparents, d'iodure basique de cacodyle $6[(C^2H^3)^2AsI] + 2[(C^2H^3)^2AsO]$.

La partie qui reste liquide est l'iodure de cacodyle. Pour le séparer le plus complètement possible du sous-iodure, on refroidit le liquide huileux dans un mélange réfrigérant, on décante la partie liquide, on la distille de nouveau avec de l'acide iodhydrique ; ou, plus simplement en supprimant cette distillation, on abandonne le liquide sur du chlorure de calcium et de la chaux vive pour le dessécher, en maintenant ce mélange dans une atmosphère carbonique. On distille dans le gaz carbonique. Gerhardt conseille de ne recueillir que les deux tiers du liquide.

Propriétés. — L'iodure de cacodyle est jaunâtre, légèrement sirupeux, à odeur désagréable. Il est très dense, reste liquide à —10°, ne bout pas à 100°, mais est entraînable par la vapeur d'eau.

Le point d'ébullition est 160°.

Bien qu'il ne fume pas à l'air, l'oxygène de l'air l'oxyde peu à peu et des cristaux prismatiques d'acide cacodylique se séparent.

Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'éther et dans l'alcool, il est décomposé par l'acide sulfurique ou par l'acide azotique avec mise en liberté d'iode.

Quand on le chauffe à l'air, il brûle avec une flamme éclairante, en donnant des vapeurs d'iode.

Le *sous-iodure de cacodyle*, qui se forme dans la préparation de l'iodure et dont la formule a été donnée plus haut, se produit aussi par addition d'oxyde de cacodyle à l'iodure neutre.

Il est en tables rhomboïdales transparentes et de teinte jaune, fusibles au-dessus de 100°, distillables sans altération, il répand à l'air des fumées blanches, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Comme le chlorure et le bromure de cacodyle, l'iodure donne un composé platinique, l'iodure de cacoplatyle.

Iodure de cacoplatyle $C^4H^6pt^2AsI + H^2O^2$.

Il se prépare comme le bromure, on substitue simplement l'iodure de potassium au bromure dans la préparation.

Il est en paillettes brillantes et soyeuses ayant quelque chose des cristaux d'iodure de plomb, mais les cristaux sont incolores. Il supporte sans décomposition une température relativement élevée ; vers 260°, il fond, noircit, émet des vapeurs à odeur de cacodyle, puis brûle et laisse un alliage d'arsenic et de platine.

CYANURE DE CACODYLE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } (C^2H^3)^2As.C^2Az \\ \text{At. } (CH^3)^2As.CAz. \end{cases}$$

Formation. — 1° On distille l'oxyde de cacodyle avec de l'acide cyanhydrique. Ce procédé ne saurait être conseillé comme mode de préparation :

$$[(C^2H^3)^2As]^2O^2 + 2CyH = H^2O^2 + 2(C^2H^3)^2AsCy.$$

2° On mélange une solution concentrée de cyanure de mercure et du cacodyle (Bunsen) :

$$[(C^2H^3)^2As]^2 + Hg^2Cy^2 = 2[(C^2H^3)^2As.Cy] + Hg^2.$$

Préparation. — Dans la réaction du cyanure de mercure sur le cacodyle, en même temps qu'il se forme du cyanure de cacodyle, il se sépare du mercure métallique.

Si le cyanure de mercure est mis en présence de l'oxyde de cacodyle, il y a, en même temps que se produit du cyanure de cacodyle, formation d'acide cacodylique.

On distille, il passe de l'eau et un corps huileux qui se dépose en formant une couche plus dense que l'eau, qui ne tarde pas à se prendre en cristaux prismatiques brillants.

Ceux-ci, exprimés entre des doubles de papier, sont distillés en présence de baryte dans une atmosphère de gaz carbonique.

Propriétés. — Les cristaux de cyanure de cacodyle sont des prismes obliques, tronqués sur les arêtes aiguës et terminés par un sommet dièdre.

Ils fondent à 33° en un liquide éthéré incolore qui se solidifie à 32°.5 en cristaux brillants.

Le cyanure de cacodyle bout à 140°, est peu soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Densité de vapeur 4,63. Il brûle avec une flamme rouge.

Avec les sels d'argent il donne un précipité de cyanure d'argent; il réduit le nitrate mercureux, et donne avec le sublimé un précipité de chloromercurate de cacodyle.

Les alcalis faibles sont sur lui sans action; les acides concentrés en dégagent de l'acide cyanhydrique.

Lorsqu'on prépare ce corps, il ne faut pas oublier qu'il est très vénéneux. Quelques centigrammes répandus dans l'atmosphère de la pièce où l'on opère, déterminent des engourdissements dans les mains et les pieds, des bourdonnements d'oreille, et même des syncopes. Les accidents sont généralement de peu de durée, si l'on se soustrait à temps à la cause qui les a déterminés.

DÉRIVÉS OXYGÉNÉS.

OXYDE DE CACODYLE.

Form. { Éq. $[(C^2H^3)^2As]^2O^2$
At. $[(CH^3)^2As]^2O$.

Ce corps avait été primitivement désigné par M. Bunsen sous le nom d'oxyde de paracacodyle, en le supposant isomère de la liqueur de Cadet considérée comme de l'oxyde de cacodyle; mais la liqueur de Cadet n'est en réalité qu'un mélange de cacodyle et de ses produits d'oxydation.

Formation. — L'oxyde de cacodyle se produit :

1° Par action de l'air ou par action très ménagée de l'oxygène sur le cacodyle :

$$[(C^2H^3)^2As]^2 + O^2 = [(C^2H^3)^2As]^2O^2.$$

2° Par action des agents réducteurs tels que l'acide sulfhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide phosphoreux, le protochlorure d'étain sur l'acide cacodylique.

3° Par action de la potasse sur le chlorure de cacodyle (Bayer, *Ann. der Ch. u. Ph.*, CVII, p. 282) :

$$2(C^2H^3)^2AsCl + 2KHO^2 = 2KCl + [(C^2H^3)^2As]^2O^2 + H^2O^2.$$

On distille dans un courant d'acide carbonique. D'après M. Beilsten, c'est là le meilleur procédé de préparation.

Préparation. — 1° On introduit dans une cornue, communiquant avec un réfrigérant, parties égales d'acétate de potasse et d'acide arsénieux ; on dispose ensuite un flacon à deux tubulures à moitié rempli d'eau. On chauffe progressivement la cornue au bain de sable. Les gaz qui se dégagent, formène éthylène et acide carbonique, sont perdus par une des deux tubulures, en même temps qu'il se condense une couche huileuse mélangée d'arsenic métallique. Le liquide huileux, déposé sous la couche d'eau, est lavé en évitant l'action de l'air, distillé dans un courant de gaz carbonique, séché sur la baryte et redistillé.

2° On fait arriver lentement l'air au contact de la liqueur de Cadet en prenant soin d'en éviter l'inflammation. Peu à peu elle se charge de cristaux d'acide cacodylique et fixe de moins en moins l'oxygène. On dissout la masse dans l'eau et on distille ; on recueille ce qui passe entre 120° et 150°. Ce produit huileux, peu soluble dans l'eau, est desséché sur de la baryte et rectifié de nouveau à l'abri de l'air.

3° On emploie le procédé de Baeyer.

Le second procédé donne un oxyde dont les propriétés diffèrent un peu de celui obtenu par le premier.

On a indiqué deux variétés d'oxyde de cacodyle. Nous donnerons les principales propriétés de ces deux composés et nous verrons que les différences constatées tiennent à l'état d'impureté d'un de ces deux oxydes.

L'un est qualifié *oxyde de cacodyle*. L'autre *oxyde de paracacodyle*.

Propriétés. — L'oxyde de cacodyle est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, à odeur insupportable et dont les vapeurs sont vénéneuses.

Densité 1,462 à 15°. Il est solidifiable à — 25° et bout à 150°. L'oxyde de paracacodyle aurait un point d'ébullition différent, une densité, et une densité de vapeur différentes.

La densité de vapeur de l'oxyde de cacodyle est 7,81.

Cet oxyde est spontanément inflammable à l'air conservé sous une couche d'eau, il absorbe peu à peu l'oxygène de l'air en donnant de l'acide cacodylique.

Le soufre et le phosphore s'y dissolvent ; l'iode s'y dissout de même en donnant un liquide incolore qui abandonne des cristaux blancs. Le chlore et le brome l'attaquent avec incandescence.

Il s'unit aux acides. L'acide azotique fumant s'y combine avec explosion. Les acides phosphorique et azotique donnent des sels qui sont des liquides visqueux acides.

Avec les hydracides il donne directement du chlorure, bromure, iodure de caco-

dyle; avec le sublimé se sépare un précipité blanc; avec le chlorure de platine, un précipité rouge brun; avec l'azotate d'argent, un précipité blanc.

L'*oxyde de paracacodyle*, corps de même composition que l'oxyde de cacodyle, en diffère parce qu'il ne donne pas de cyanure de cacodyle avec le cyanure de mercure, mais une poudre brune à odeur de morilles desséchées. Il ne fume point à l'air, n'est point spontanément inflammable. Il distille à 120°, lorsque la distillation est effectuée sur une liqueur comme celle résultant de la préparation.

Ce corps semble être le véritable oxyde de cacodyle, et est préparé par le procédé 2°.

L'autre étant vraisemblablement un mélange d'oxyde et de cacodyle.

En tous cas, l'air chargé de la vapeur de ces produits vers 50° à 70°, détone par l'approche d'un corps enflammé.

En ne tenant donc pas compte des deux variétés d'oxyde, une seule étant réellement de l'oxyde pur de cacodyle, on peut dire que ce corps est un liquide doué d'une odeur repoussante ne fumant pas à l'air et ne s'enflammant pas, se transformant lentement en acide cacodylique et formant avec le sublimé un composé cristallisé $(C^4H^3)^2AsOHg^2Cl^2$ ou plutôt $2[(C^2H^3)^2AsO]4HgCl$. L'oxyde préparé par le procédé de M. Baeyer semble être le même corps : il bout à 120°, a une densité égale à 1,462 à 15°. La densité de vapeur est 7,55.

Érythrarsine. — Ce nom a été donné par M. Bunsen à une substance qu'on ne produit pas toujours à volonté et en grande quantité. C'est un produit rouge qui se forme par la combustion incomplète du cacodyle en même temps qu'il se dépose de l'arsenic métallique. Le même produit prend naissance par action de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ou par celle de l'acide phosphoreux, sur le cacodyle; ou enfin, lorsqu'on dirige des vapeurs d'oxyde de cacodyle à travers des tubes légèrement chauffés. Cette matière est rouge brique lorsqu'on l'obtient avec l'acide chlorhydrique et l'oxyde de cacodyle. Sèche, elle est brun foncé, amorphe, inodore, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Cette matière est combustible sans résidu et oxydable par l'action prolongée de l'air.

M. Bunsen a admis la formule $C^8H^{12}As^6O^6$, soit $(C^2H^3)^4As^2O^6$, en atomes $(CH^3)^4As^2O^3$.

Sels de l'oxyde de cacodyle.

Phosphate de cacodyle. — La combinaison de l'oxyde de cacodyle et de l'acide phosphorique donne un liquide visqueux, fétide et incristallisable. A la distillation, il abandonne d'abord de l'eau, puis un mélange d'eau et d'oxyde de cacodyle.

Nitrate de cacodyle. — Il s'obtient en dissolvant à froid la liqueur de Cadet, ou mieux l'oxyde de cacodyle dans l'acide azotique étendu. Si on chauffe la dissolution, il se forme de l'acide cacodylique.

Nitrate de cacodyle et d'argent $3C^8H^{12}As^2O^2,2(AgOAzO^5)$. — Précipité blanc, grenu et cristallin, obtenu par l'action d'une solution d'azotate d'argent sur une solution de nitrate de cacodyle maintenue froide.

On le lave à l'eau froide, purgée d'air.

Il est cristallisé en très petits octaèdres réguliers ayant les faces du cube et du dodécaèdre rhomboïdal.

Il prend une teinte brune sous l'influence de l'air, de la lumière et des matières organiques. Pur, il possède une odeur alliacée. Insoluble dans l'acide azotique à froid, il est transformé à chaud en acide cacodylique.

A 85°-90°, il se colore; à 100° il fait explosion.

Sulfate de cacodyle. — Ce sel s'obtient par union directe de l'oxyde de cacodyle et de l'acide sulfurique. On maintient en digestion un certain temps, et par refroidissement il se forme une masse blanche de cristaux groupés concentriquement. Ces cristaux aiguillés sont déliquescents, acides au tournesol et doués d'une odeur très désagréable.

Chloromercurate d'oxyde de cacodyle $C^8H^{12}As^2O^2,4HgCl$. — Ce sel prend naissance par l'action directe de l'oxyde de cacodyle sur le sublimé.

On traite une solution alcoolique étendue d'oxyde de cacodyle par une solution alcoolique de sublimé. Il se dépose un volumineux précipité blanc. L'oxyde de cacodyle doit être en léger excès, car un excès de chlorure de mercure donnerait lieu à une formation d'acide cacodylique.

Le dépôt est exprimé et purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude, dont il se sépare par refroidissement sous forme de houppes soyeuses.

Par refroidissement lent, on obtient de petites tables rhombes solubles dans 28,8 parties d'eau bouillante. A 100°, 100 parties d'eau en dissolvent donc 3,47 p.

Il est inodore et très vénéneux.

Chauffé à l'air, il se décompose en se volatilisant. Sa solution aqueuse se décompose sous l'influence de l'ébullition en chlorures mercureux et mercurique, chlorure et acide cacodylique :

$$3[(C^8H^{12}As^2O^2 4HgCl)] + H^2O^2 = 4Hg^2Cl + 4HgCl + 4(C^2H^3)^2AsCl + 2(C^2H^3)AsO^3HO.$$

L'acide iodhydrique donne immédiatement de l'iodure mercurique, qui se dissout dans l'excès d'acide. Il distille de l'iodure de cacodyle.

L'acide bromhydrique et l'acide chlorhydrique agissent de même :

$$[(C^2H^3)^2As]^2O^2 4HgCl + 2HCl = 4HgCl + H^2O^2 + 2(C^2H^3)^2AsCl.$$

Sous l'influence de la chaleur, tous les réducteurs en général, l'acide phosphoreux en particulier, en séparent du mercure métallique, ou, s'ils sont en quantité insuffisante, transforment le sublimé en chlorure mercureux. Il distille du chlorure de cacodyle; l'étain, le mercure agissent de même.

Inversement, les corps facilement réductibles comme le perchlorure d'or sont réduits en formant de l'acide cacodylique.

Avec la potasse, en quantité telle que tout le mercure ne soit pas précipité, on obtient d'abord un précipité d'oxyde jaune de mercure qui, agissant sur la matière, se transforme en chlorure mercureux par combinaison avec le sublimé non décomposé et finalement en un précipité noir d'oxyde mercureux.

Bromomercurate d'oxyde de cacodyle $C^8H^{12}As^2O^2,4HgBr$. — On prépare ce corps comme le chloromercurate, en substituant simplement le bromure mercurique au chlorure. Les propriétés sont à peu près les mêmes.

C'est une poudre blanche constituée par de petits cristaux.

BIOXYDE DE CACODYLE.

Formules { Équiv . . . $C^8H^{12}As^2O^4 = (C^2H^3)^2AsO,(C^2H^3)^2AsO^3$
Atom. . . . $C^4H^{12}As^2O^2 = (CH^3)^4As^2O^2$.

Syn. : Cacodylate de cacodyle.

Formation. — Il se produit par action lente de l'air sur le cacodyle :

$$[(C^2H^3)^2As]^2 + 2O^2 = (C^2H^3)^4As^2O^4.$$

Propriétés. — Masse sirupeuse soluble dans l'eau, sans décomposition apparente quand l'eau est en petite quantité ; l'addition d'une grande quantité de ce dissolvant dédouble $(C^2H^3)^4As^2O^4$ en oxyde qui précipite et en acide cacodylique.

A la distillation l'oxyde de cacodyle passe vers 120°, tandis que l'acide cacodylique reste dans le vase distillatoire. La formule suivante représente la réaction :

$$2C^8H^{12}As^2O^4 + H^2O^2 = [(C^2H^3)^2As]^2O^2 + 2C^4H^7AsO^4.$$

Le bioxyde absorbe l'oxygène de l'air, mais cette absorption est lente ; elle tend à transformer le bioxyde en acide cacodylique. Il se sépare peu à peu des cristaux d'acide cacodylique :

$$(C^2H^3)^4As^2O^4 + H^2O^2 + O^2 = \underbrace{2[C^4H^7AsO^4]}_{\text{Ac. cacodylique.}}$$

ACIDE CACODYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $C^4H^7AsO^4 = (C^2H^3)^2AsHO^4$
Atom. . . . . $C^2H^7AsO^2 = (CH^3)^2As,O,OH)$.

Formation. — 1° Lorsque le cacodyle est mis peu à peu en contact avec l'oxygène de façon à en éviter l'inflammation. On termine en faisant agir l'oxygène vers 60°.

2° Par action de l'oxyde mercurique sur le cacodyle ou l'oxyde de cacodyle. Ce second mode de formation est préférable.

Préparation. — 1° En suivant le premier procédé indiqué, il se forme un mélange de bioxyde de cacodyle et d'acide cacodylique. La transformation en acide cacodylique est en très grande partie obtenue en chauffant ce mélange à 60°, et en

y dirigeant pendant plusieurs jours un courant d'oxygène. Les cristaux sont débarrassés des impuretés qui les baignent et purifiés par recristallisation.

Ce procédé est désagréable à cause de l'odeur du cacodyle, et dangereux à cause de son inflammabilité.

2° Il vaut mieux faire agir l'oxyde mercurique sur le cacodyle. — Le bioxyde de mercure oxyde en effet très vite le cacodyle avec élévation de température. Aussi, pour éviter que la masse entre en ébullition, on opère sous une couche d'eau et l'on refroidit ; la réaction s'effectue en quelques secondes.

Le mélange ayant perdu l'odeur de cacodyle et étant bien clair, on le décante pour le séparer du mercure, on y ajoute goutte à goutte du cacodyle pour détruire le cacodylate de mercure. On arrête cette addition quand on constate une très légère odeur de cacodyle.

Soit la réaction, en supposant le cacodyle transformé déjà en oxyde :

$$[(C^2H^3)As]^2O^2 + Hg^2O^2 + H^2O^2 = 2[(C^2H^3)^2AsHO^4] + Hg^2.$$

Mais un peu d'acide cacodylique se combine à l'excès d'oxyde de mercure, et c'est sur cette petite quantité d'oxyde de mercure combiné que réagit le cacodyle qu'on ajoute une fois la réaction terminée :

$$2[(C^2H^3)^2AsHgO^4] + [(C^2H^3)^2As]^2 + H^2O^2 = Hg^2 + [(C^2H^3)^2As]^2O^2 + 2[(C^2H^3)^2AsHO^4]$$

Théoriquement, 76 p. de cacodyle doivent donner 99,8 p. d'acide cacodylique; M. Bunsen a obtenu 88 p.

Après séparation du mercure, on évapore à sec, on reprend par l'alcool bouillant et on laisse cristalliser.

Propriétés. — Il est inaltérable à l'air sec, décomposable par l'air humide; moins soluble dans l'alcool que dans l'eau, et insoluble dans l'éther. Il est inodore, cristallise dans l'alcool en gros prismes rhomboïdaux obliques incolores. [Inclinaison des faces $m\ m = 119°\ 52'$ $p\ g^1 = 97°,27'$.] On a dit qu'il était toxique (Schulz. *Ber. d. Deut. Ch. Gesel.*, t. XII, 22), mais il semble ne point l'être.

Il fond à 200°, sans décomposition, et ne se solidifie qu'à 90° ; au-dessus de 200°, l'acide cacodylique donne différents produits arsenicaux très fétides et de l'acide arsénieux.

Il résiste aux oxydants acides, tels que acide azotique fumant, acide chromique, eau régale. L'hydrogène et les réducteurs ordinaires (acide sulfureux, acide oxalique) ne l'attaquent pas.

Cependant à chaud l'acide phosphoreux le réduit à l'état d'oxyde de cacodyle et même de cacodyle :

$$2C^4H^7AsO^4 + 3PhH^3O^6 = 3PhO^5,3HO + H^2O^2 + [(C^2H^3)^2As).$$

Le zinc métallique le réduit à chaud. Le protochlorure d'étain, ou l'étain additionné d'acide chlorhydrique, le transforment en chlorure de cacodyle :

$$(C^2H^3)^2AsHO^4 + Sn^2 + 3HCl = Sn^2Cl^2 + 3HO + (C^2H^3)^2AsCl.$$

L'acide bromhydrique gazeux, l'acide iodhydrique gazeux, donnent la même réaction; elle est représentée par les formules suivantes :

$$C^4H^7AsO^4 + 3HBr = C^4H^6AsBr + 2H^2O^2 + Br^2.$$
$$C^4H^7AsO^4 + 3HI = C^4H^6AsI + 2H^2O^2 + I^2$$

Le gaz chlorhydrique et le gaz fluorhydrique secs s'y combinent :

$$C^4H^7AsO^4 + HCl = C^4H^7AsO^4,HCl$$
$$C^4H^7AsO^4 + HFl = C^4H^7AsO^4,HFl.$$

On a dit qu'en même temps il se formait une fluorure de cacodyle $(C^2H^3)^2AsFl^3$, mais le fait ne peut être considéré comme certain.

$(C^2H^3)^2AsHO^4,HCl$, chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique, se dédouble :

$$(C^2H^3)^2AsHO^4HCl + 2HCl = (C^2H^3)AsCl^2 + C^2H^3Cl + 2H^2O^2.$$

Une solution concentrée d'acide bromhydrique donne du bromhydrate d'acide cacodylique, $(C^2H^3)^2AsHO^4HBr$.

Le gaz sulfhydrique ou sa solution donnent du bisulfure de cacodyle, du soufre libre et de l'eau :

$$2C^4H^7AsO^4 + 6HS = C^8H^{12}As^2S^4 + S^2 + 4H^2O^2.$$

En solution alcoolique faible, l'acide cacodylique donne aussi par l'hydrogène sulfuré du sulfure de cacodyle :

$$2C^4H^7AsO^4 + 6HS = C^8H^{12}As^2S^2 + 2S^2 + 4H^2O^2.$$

Il décompose les carbonates avec effervescence. C'est un acide monobasique dont les sels sont généralement amorphes et solubles dans l'eau.

Cacodylates. — Équiv. $(C^2H^3)^2AsMO^4$. Atom. $(CH^3)^2AsMO^2$.

Les cacodylates, rarement cristallisables, sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils sont décomposés par la chaleur, mais à une température plus élevée que l'acide cacodylique. Ils laissent un résidu de carbonate ou d'arséniate métallique.

Le gaz sulfhydrique les transforme en sulfocacodylates :

$$(C^2H^3)^2AsMO^4 + 2H^2S^2 = 2H^2O^2 + (C^2H^3)^2AsMS^4.$$

Cacodylate de potassium. — On l'obtient par évaporation de sa solution aqueuse en cristaux radiés et déliquescents :

Cacodylate de soude. — Ce sel est semblable au sel de potasse, mais est moins déliquescent.

Cacodylate d'ammoniaque. — D'après Laurent, ce sel n'existe pas, l'acide cacodylique cristallisé n'absorbant pas le gaz ammoniac.

Cacodylate de fer. — L'oxyde ferrique se dissout dans l'acide cacodylique en donnant un liquide brun.

On ne peut l'évaporer sans le décomposer.

Cacodylate de cuivre. — Sel bleu, d'apparence gommeuse, obtenu en faisant dissoudre l'oxyde de cuivre hydraté dans l'acide cacodylique. Sa solution aqueuse, à l'ébullition, précipite du cuivre métallique.

Lorsqu'on fait réagir un excès d'acide cacodylique, en solution alcoolique, sur du chlorure cuivrique, tout le cuivre se sépare à l'état de précipité visqueux verdâtre; ce précipité devient grenu et facilement lavable à l'alcool absolu; chauffé, il dégage une odeur de cacodyle, s'enflamme et laisse un mélange de chlorure de cuivre, d'arséniate de ce métal, d'arsenic et de charbon.

Ce corps est incristallisable et répondrait, suivant Bunsen, à la formule :

$$7CuCl + 2(C^2H^3)^2AsCuO^4,$$

laquelle paraît répondre plutôt à un mélange qu'à une combinaison.

Cacodylate de mercure. — On dissout dans une solution concentrée d'acide cacodylique de l'oxyde jaune de mercure. L'évaporation de la liqueur donne des aiguilles blanches que l'eau décompose et qui deviennent alors jaunes par séparation d'oxyde mercurique.

La chaleur le décompose, il se forme des produits arsenicaux en même temps que du mercure se volatilise.

Cacodylate d'argent. — On suit pour obtenir ce sel le même procédé de préparation que pour les précédents, c'est-à-dire qu'on dissout l'oxyde d'argent hydraté dans l'acide cacodylique :

$$(C^2H^3)^2AsHO^4 + AgOHO = H^2O^2 + (C^2H^3)^2AsAgO^4.$$

On évapore à siccité, et on reprend par l'alcool, qui dissout très bien ce sel et dans lequel il cristallise en longues aiguilles groupées autour d'un centre commun.

Il est inodore et assez stable, puisqu'il supporte sans décomposition une température de 100°.

M. Bunsen a admis que si l'on remplace dans cette préparation l'hydrate d'oxyde d'argent par le carbonate et qu'on laisse en contact à chaud, pendant plusieurs jours, puis qu'on évapore à siccité, il se forme une masse dont l'eau extrait un sel difficilement cristallisable, auquel il a attribué la formule

$$C^4H^6AgAsO^4,2C^4H^7AsO^4 = (C^2H^3)^2AsAgO^4,2(C^2H^3)^2AsHO^4;$$

un mélange de solution alcoolique d'acide cacodylique et d'azotate d'argent donne d'abord des cristaux aiguillés de cacodylate d'argent, qui se convertissent ensuite en un sel double de cacodylate et d'azotate d'argent, $C^4H^6AgAsO^4,AzAgO^6$.

Ce sel est peu stable; il est en cristaux ayant la forme d'écailles, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, qui les dissout d'autant moins qu'il est plus concentré.

Il ne peut être conservé sans s'altérer et noircir ; chauffé à 210°, il produit une légère explosion.

Combinaisons de l'acide cacodylique avec les acides.

Comme on l'a vu, l'acide cacodylique est susceptible de se combiner aux acides chlorhydrique, bromhydrique, fluorhydrique, ce qui a fait dire qu'il se combine avec les acides comme les alcaloïdes.

FLUORHYDRATE D'ACIDE CACODYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^2AsHO^4,HFl$
Atom . . . . . $(CH^3)^2AsHO^2HFl$

Synon. : Superfluortide de cacodyle basique.

L'acide cacodylique est facilement et complètement soluble dans l'acide fluorhydrique concentré. Après avoir chassé par évaporation l'excès d'acide fluorhydrique, on obtient par refroidissement de la solution de beaux cristaux prismatiques qui semblent répondre à la formule donnée plus haut. Cependant, d'après Bunsen, leur composition serait :

$$(C^2H^3)^2AsHO^4,HFl,2[(C^2H^3)^2AsO^3]2[(C^2H^3)^2AsFl^3].$$

CHLORHYDRATE D'ACIDE CACODYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^2AsHO^4,HCl$
Atom . . . . . $(CH^3)^2AsHO^2,HCl$

Synon. : Superchloride de cacodyle basique.

Il se forme dans les mêmes conditions que le fluorhydrate. On abandonne dans le vide le produit de la réaction, et il se prend peu à peu en une masse de cristaux lamellaires, inodores et à saveur très acide. L'eau décompose ce produit en ses deux générateurs, $(C^2H^3)^2AsHO^4$ et HCl.

Cette propriété devait faire songer à étudier l'action du gaz chlorhydrique sur l'acide cacodylique sec. On constate alors la production de chlorhydrate cristallisé, mais comme il se dégage une grande quantité de chaleur, des produits de décomposition se forment et une partie de la masse reste liquide.

M. Bunsen a supposé que ce liquide, fumant à l'air, avide d'humidité, avait pour formule $C^4H^6AsCl^6 + 3HO$; Gerhardt supposait que c'est un corps analogue au chlorhydrate et plus riche en acide chlorhydrique.

En réalité la réaction est

$$(C^2H^3)^2AsHO^4 + HCl = (C^2H^3)^2AsHO^4,HCl$$
$$(C^2H^3)^2AsHO^4,HCl + 2HCl = (C^2H^3)AsCl^2 + C^2H^3Cl + 2H^2O^2.$$

Le chlorhydrate d'acide cacodylique se décompose à 100°, en éther méthylchlorhydrique, gaz chlorhydrique, eau, acide arsénieux et un liquide huileux.

Ce liquide huileux a été considéré comme un *cacodylate de perchlorure de cacodyle* $2C^4H^6AsO^3,3C^4H^6AsCl^3$, mais il sembla à Gerhardt n'être qu'un chlorure de cacodyle avec un excès d'acide chlorhydrique.

M. Bunsen lui donne la formule $2[(C^2H^3)^2AsO^3](C^2H^3)AsCl^3 + 3H^2O^2$.

BROMHYDRATE D'ACIDE CACODYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^2AsHO^4,HBr$
Atom. . . . . $(CH^3)^2AsHO^2,HBr$.

Synon. : Superbromide de cacodyle basique.

Ce sel s'obtient comme les précédents, mais est incristallisable, en masse sirupeuse, neutre et inodore. Il est hygrométrique et décomposable par l'eau, les deux acides redevenant libres.

La solution très concentrée d'acide bromhydrique dans laquelle on a fait dissoudre l'acide cacodylique est évaporée à 0° en présence de chaux et d'acide sulfurique.

La chaleur agit sur ce corps comme sur le chlorhydrate.

Bunsen lui donne la formule $2[(C^2H^3)^2AsO^3(C^2H^3)^2AsBr^3] + 6H^2O^2$. Gerhardt admet $(C^2H^3)^2AsHO^4,HBr$.

DÉRIVÉS SULFURÉS.

Le soufre forme avec le cacodyle 3 composés différents :
Le sulfure $[(C^2H^3)^2As]^2S^2 = KdS,KdS$,
En atom. — $[(CH^3)^2As]^2S = Kd^2S$;
Le bisulfure $[(C^2H^3)^2As]^2S^4 = KdS^2,KdS^2$,
En atom. = $[(CH^3)^2As]^2S^2 = Kd^2S^2$;
D'où dérivent les sulfocacodylates $(C^2H^3)^2AsMS^4$,
En atom. $(CH^3)^2AsMS^2$;
Le persulfure $[(C^2H^3)^2As]^2S^6$, en atom. $[(CH^3)^2As]^2S^3$.

SULFURE DE CACODYLE.

Formules { Équiv. . . . . $[(C^2H^3)^2As]^2S^2 = C^8H^{12}As^2S^2$
Atom. . . . . $[(CH^3)^2As]^2S = C^4H^{12}As^2S$.

Formation. — Ce corps se forme : 1° Lorsqu'on ajoute au liquide, chargé d'acide acétique, qui distille dans la préparation de la liqueur de Cadet, une solution de sulfure de baryum;

2° En réduisant l'acide cacodylique par l'acide sulfhydrique :

$$2[(C^2H^3)^2AsHO^4] + 3H^2S^2 = [(C^2H^3)^2As]^2S^2 + 2S^2 + 4H^2O^2.$$

Il se forme aussi du bisulfure $[(C^2H^3)^2As]^2S^4$.

3° En distillant du chlorure de cacodyle avec une dissolution de sulfhydrate de baryte :

$$2[(C^2H^3)^2AsCl] + 2[BaS,HS] = 2BaCl + H^2S^2 + [(C^2H^3)^2As]^2S^2.$$

Préparation. — 1° Le sulfure de cacodyle, étant insoluble dans l'eau et dans une liqueur acétique étendue, se précipite sous forme d'un liquide plus dense que l'eau quand on applique à sa préparation le premier procédé de formation indiqué.

2° Lorsqu'on fait réagir le sulfhydrate de baryte sur le chlorure de cacodyle, il se dégage de l'acide sulfhydrique et le sulfure de cacodyle distille entraîné par la vapeur d'eau. Mais du chlorure passe en même temps, et le produit brut obtenu doit être purifié. On le rectifie sur du chlorure de calcium et du carbonate de plomb, ou sur du chlorure de calcium et de la litharge dans une atmosphère carbonique, ce corps étant très oxydable.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, plus dense que l'eau, à odeur fétide, rappelant à la fois celle du cacodyle et du mercaptan. Il reste liquide à — 4°; son point d'ébullition est supérieur à 100°. La densité de vapeur trouvée est 7.72; la formule $[(C^2H^3)^2As]^2S^2$ exigerait 8,89. Presque insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éthers :

Ses propriétés chimiques les plus saillantes sont les suivantes :

Il se combine promptement à l'oxygène de l'air pour donner un mélange de bioxyde de cacodyle et de bisulfure :

$$2C^8H^{12}As^2S^2 + O^4 = C^8H^{12}As^2O^4 + C^8H^{12}As^2S^4.$$

Chauffé soit sec, à l'abri de l'air, avec du soufre, soit en solution alcoolique, il donne du bisulfure

$$C^8H^{12}As^2S^2 + S^2 = C^8H^{12}As^2S^4.$$

L'acide chlorhydrique le convertit en chlorure de cacodyle avec dégagement d'hydrogène sulfuré :

$$C^8H^{12}As^2S^2 + 2HCl = 2HS + 2[(C^2H^3)^2AsCl].$$

Une solution alcoolique de sulfure de cacodyle additionnée d'une solution d'azotate de cuivre dépose des cristaux de sulfure double de cacodyle de cuivre dont la formule est $C^8H^{12}As^2S^2,6CuS$. Ce corps est en octaèdres réguliers, très brillants et inaltérables à l'air.

BISULFURE DE CACODYLE.

Form. { Éq. $[(C^2H^3)^2As]^2S^4 = C^8H^{12}As^2S^4$
At. $[(CH^3)^2As]^2S^2 = C^4H^{12}As^2S^2$.

Syn. : Sulfocacodylate de cacodyle.

Formation. — Le bisulfure est produit :

1° Par action du soufre sur le cacodyle ou sur le sulfure de cacodyle :

$$2[(C^2H^3)^2As] + S^4 = C^8H^{12}As^4S^4$$
$$C^8H^{12}As^2S^2 + S^2 = C^8H^{12}As^2S^4.$$

2° En faisant réagir l'hydrogène sulfuré gazeux, ou en solution aqueuse ou alcoolique, sur l'acide cacodylique :

$$2C^4H^7AsO^4 + 6HS = C^8H^{12}As^2S^4 + S^2 + 4H^2O^2.$$

Préparation. — On fait passer le gaz hydrogène sulfuré sur l'acide cacodylique cristallisé, en refroidissant le vase où l'on opère afin d'éviter la formation de produits secondaires qui résulteraient d'une réaction trop vive. Après refroidissement on a une masse de cristaux qu'on reprend par l'alcool faible et bouillant. On sépare ainsi le soufre.

On le prépare aussi en mettant en digestion, dans du sulfure de cacodyle bien sec, une quantité de soufre égale à 1/7,66 du poids du sulfure de cacodyle. Le flacon où se fait la réaction doit être plein d'acide carbonique. Sous l'influence de la chaleur, le soufre se dissout en un liquide jaune qui cristallise par refroidissement. On traite ces cristaux par l'alcool bouillant, qui, refroidi, abandonne à l'état de pureté le bisulfure de cacodyle cristallisé. Ce procédé, d'après Gerhardt, n'est point avantageux.

Propriétés. — Les cristaux de bisulfure de cacodyle sont des tables rhomboïdales incolores. Si le refroidissement de l'alcool a été trop rapide, on obtient de petits prismes, gras au toucher.

Le bisulfure est inaltérable à l'air, répand une odeur d'assa-fœtida, fond à 50° en un liquide incolore. Il ne peut être distillé, la chaleur le décomposant en sulfure de cacodyle et en soufre, ainsi qu'en d'autres produits indéterminés.

Il est insoluble dans l'eau, et très peu soluble dans l'éther ; son dissolvant est l'alcool. Par addition d'eau à la solution alcoolique, il précipite en gouttelettes qui peuvent rester liquide jusqu'à 20°, mais cette surfusion est détruite par la moindre oxydation.

Il brûle à l'air en donnant de l'eau, des gaz sulfureux et carbonique et de l'acide arsénieux :

$$[(C^2H^3)As]^2S^4 + 21O^2 = 4C^2O^4 + 6H^2O^2 + 2AsO^3 + 2S^2O^4.$$

L'acide azotique sépare le soufre, une partie reste libre, l'autre s'oxyde, et le cacodyle donne de l'acide cacodylique : il se forme donc sous l'influence de l'acide azotique du soufre, de l'acide sulfurique et de l'acide cacodylique.

L'acide chlorhydrique est sans action ; l'acide sulfurique concentré en sépare du soufre et du gaz sulfureux.

L'oxyde puce de plomb agit en vertu de son affinité pour le soufre, d'où résulte du sulfure de plomb ; en même temps son oxygène se porte sur le cacodyle, d'où résulte de l'acide cacodylique : du soufre reste libre.

Le mercure exerce une action analogue sur le soufre : à froid, il sépare la moitié du soufre à l'état de sulfure de mercure et laisse du sulfure de cacodyle ; à chaud, c'est-à-dire vers 200°, la séparation du soufre est totale.

La réaction exercée par certains sels métalliques présente un intérêt réel ; la moitié du cacodyle du sulfure semble se séparer pour se combiner à l'acide du sel ajouté, et le métal du sel se substituant au cacodyle donne un nouveau sel nommé sulfocacodylate, et dérivant de $C^4H^7AsS^4 = [(C^2H^3)^2As]HS^4$.

Sulfocacodylates. — Les sulfocacodylates répondent à la formule générale :

$$C^4H^6MAsS^4 \text{ ou } KdMS^2 ;$$

ils ont donc la même formule que les cocodylates, la seule différence étant que l'oxygène est remplacé par du soufre ; mais l'acide sulfocacodylique libre n'a pas été isolé.

On obtient ces sels :

1° En traitant les cacodylates métalliques par l'hydrogène sulfuré :

$$(C^2H^3)^2AsMO^4 + 2H^2S^2 = (C^4H^3)^2AsMS^4 + 2H^2O^2 ;$$

2° En précipitant par certains sels métalliques le bisulfure de cacodyle en solution alcoolique.

Les principaux sont les sulfocacodylates d'antimoine, de bismuth, de plomb, de cuivre et d'or. Les deux premiers sels s'écartent de la formule $(C^2H^3)^2AsMS^4$.

Sulfocacodylate d'antimoine $[(C^2H^3)^2AsS^4]^3Sb^2$. — Formé en mélangeant des solutions alcooliques de bisulfure de cacodyle et de chlorure d'antimoine, ce dernier étant maintenu en solution par un excès d'acide chlorhydrique.

C'est un sel en cristaux aiguillés, courts, jaune clair, retenant du chlorure d'antimoine.

Si l'on cherche à éviter cette impureté, en supprimant l'excès d'acide chlorhydrique, le précipité qui se forme est mélangé de sulfure d'antimoine.

Sulfocacodylate de bismuth $[(C^2H^3)^2AsS^4]^3Bi^2$. — On opère comme précédemment, mais avec des solutions bouillantes, et en prenant comme sel de bismuth l'azotate acide.

Ce sel est en écailles cristallines, jaune d'or, inodores, inaltérables à l'air, insolubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Il est facilement décomposé par la chaleur, indécomposable par l'hydrogène sulfuré.

Sulfocacodylate de plomb $(C^2H^3)^2AsPbS^4$. — Mélangez une solution alcoolique d'acétate de plomb avec du sulfocacodylate de cacodyle.

Ce corps est en paillettes incolores, inodores, inaltérables à l'air, insolubles dans l'eau, et très peu solubles dans l'alcool.

Comme le sel de bismuth, il n'est point altéré par l'hydrogène sulfuré.

Sulfocacodylate de cuivre $(C^2H^3)^2AsCu^2S^4$.

Précipité pulvérulent jaune d'œuf, qui se sépare par le mélange d'une solution alcoolique d'azotate de cuivre à une solution alcoolique de bisulfure de cacodyle.

Poudre insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides étendus, sur laquelle n'agit pas l'hydrogène sulfuré, mais décomposable par la potasse.

Dans la préparation, un excès d'azotate de cuivre précipiterait du sulfure de cuivre.

Sulfocacodylate d'or $(C^2H^3)^2AsAuS^4$. — Lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de chlorure d'or et de bisulfure de cacodyle, il se produit un précipité brun de sulfure d'or. En faisant bouillir le liquide, ce précipité se convertit en sulfocacodylate d'or. Il se forme en même temps de l'acide cacodylique. Ce sel d'or est une poudre jaune très clair, inodore, insapide, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides étendus. Comme les autres cacodylates insolubles, il n'est point décomposé par l'hydrogène sulfuré. Il est attaqué par la potasse.

PERSULFURE DE CACODYLE.

$$\text{Formule} \begin{cases} \text{Éq.} & [(C^2H^3)^2As]^2S^6 = Kd^2S^6 = C^8H^{12}As^2S^6. \\ \text{At.} & [(CH^3)^2As]^2S^3 = C^4H^{12}As^2S^3. \end{cases}$$

Il se forme en faisant dissoudre 4 équivalents de soufre dans 1 équivalent de sulfure de cacodyle :

$$[(C^2H^3)^2As]^2S^2 + S^4 = [(C^2H^3)^2As]^2S^6.$$

Le protosulfure, qui est liquide, se transforme en une masse cristalline.

L'alcool décompose le persulfure ; il y a dépôt de soufre.

DÉRIVÉ SÉLÉNIÉ.

SÉLÉNIURE DE CACODYLE.

$$\text{Formule} \begin{cases} \text{Éq.} & [(C^2H^3)^2As]^2Se^2 = C^8H^{12}As^2Se^2. \\ \text{At.} & [(CH^3)^2As]^2Se = C^4H^{12}As^2Se. \end{cases}$$

Sel à rapprocher du sulfure $[(C^2H^3)^2As]^2S^2$ et se formant dans les mêmes conditions.

Formation. — On distille plusieurs fois le chlorure de cacodyle avec une solution aqueuse de séléniure de sodium :

$$2[(C^2H^3)^2AsCl] + 2NaSe = 2NaCl + [(C^2H^3)^2As]^2Se^2.$$

Il distille entraîné par la vapeur d'eau.

Propriétés. — Liquide incolore ou un peu jaunâtre, à odeur très-désagréable insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il est volatil sans décomposition à haute température.

Il se combine à l'oxygène de l'air ; enflammé, il brûle avec une flamme bleue ; précipite en noir les sels de plomb et d'argent, agit de même sur le sublimé, qu'il transforme en séléniure de mercure. Un excès de sublimé forme ensuite du chloromercurate de cacodyle.

COMPOSÉ TRIMÉTHYLIQUE.

ARSEN TRIMÉTHYLE.

Formule { Éq. $(C^2H^3)^3As = C^6H^9As = Me^3As$
At. $(CH^3)^3As = C^3H^9As$.

Syn : Triméthylarsine.

Formation. — 1° Il est obtenu, en petite quantité, par l'action de l'éther méthyliodhydrique sur l'arséniure de sodium (Cahours et Riche). Il se forme en même temps du cacodyle :

$$3C^2H^3I + Na^3As = 3NaI + (C^2H^3)^3As.$$

2° On fait réagir le zinc méthyle et le chlorure d'arsenic (Hofmann) :

$$3[C^2H^3Zn]^2 + 2AsCl^3 = 3Zn^2Cl^2 + 2[(C^2H^3)^3As].$$

3° On fait bouillir de l'iodure double de tétraméthylarsonium et d'arsenic avec de la potasse. On évapore à sec et on distille dans le gaz carbonique.

4° On distille sur de la potasse l'iodure de tétraméthylarsonium :

$$(C^2H^3)^4AsI = C^2H^3I + (C^2H^3)^3As.$$

Préparation. — Lorsqu'on opère par le premier procédé (1°), dont la formule posée plus haut indique seulement le mode d'action théorique, on ajoute l'éther iodhydrique par petites quantités, tant qu'il y a production de chaleur. L'opération est faite dans l'acide carbonique, et en distillant dans un courant de ce gaz il passe d'abord de l'éther méthyliodhydrique, puis de l'iodure d'arsentétraméthylium et d'arsentriméthyle, vers 120°, et d'arsendiméthyle (165°-170°). C'est au dernier procédé de formation indiqué (4°) qu'il convient d'avoir recours, ce procédé le donnant pur.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, bouillant un peu au-dessous de 100°.

La triméthylarsine s'unit directement à l'oxygène, au soufre, au chlore, au brome et à l'iode. Les composés formés répondent à la formule générale AsX^5 :

L'iodure $(C^2H^3)^3AsI^2$ se dissocie à la distillation (Cahours).

$$(C^2H^3)^3AsI^2 = (C^2H^3)^2AsI + C^2H^3I$$

la chaleur, selon la remarque déjà faite, ramenant le composé en AsX^5 au groupement plus stable AsX^3.

L'aptitude de la triméthylarsine à fixer 2 équivalents de corps simples fait considérer ce corps comme un radical diatomique.

Si au lieu de faire agir l'iode sur la triméthylarsine, on prend l'éther méthyliodhydrique ou l'éther éthyliodhydrique, on aura :

$$(C^2H^3)^3As + C^2H^3I = \underbrace{(C^2H^3)^4AsI}_{\text{Iod. de tétraméthylarsonium.}}$$

$$(C^2H^3)^3As + C^4H^5I = \underbrace{(C^2H^3)^3(C^4H^5)AsI}_{\text{Iod. de triméthyléthylarsonium.}}$$

COMPOSÉS TÉTRAMÉTHYLÉS.

ARSENMÉTHYLIUM.

Formules $\begin{cases} \text{Éq. } (C^2H^3)^4As \\ \text{At. } (CH^3)^4As'. \end{cases}$

Syn : Tétraméthylarsonium.

Composé non isolé à l'état libre, mais dont on connaît les sels : iodure, bromure, chlorure, hydrate et différents produits de combinaison avec des sels métalliques.

Ce radical, étant monoatomique, est de ceux qui ne peuvent exister libres.

IODURE DE TÉTRAMÉTHYLARSONIUM.

Formules $\begin{cases} \text{Éq. } (C^2H^3)^4AsI \\ \text{At. } (CH^3)AsI. \end{cases}$

Syn : Iodure d'arsenméthylium.

Formation. — 1° Par action de l'éther méthyliodhydrique sur l'arséniure de sodium. Il se forme en même temps un peu de cacodyle et de triméthylarsine (Cahours et Riche) ;

2° En chauffant, à 160°-200°, de l'arsenic avec de l'éther méthyliodhydrique (Cahours) :

$$4C^2H^3I + As^2 = (C^2H^3)^4AsI.AsI^3.$$

On sépare $(C^2H^3)^4AsI$ par les alcalis.

3° En faisant réagir l'iodure de méthyle sur la triméthylarsine : la réaction est très énergique.

4° Par action du même éther sur le cacodyle :

$$[(C^2H^3)^2As]^2 + 2C^2H^3I = (C^2H^3)^4AsI + (C^2H^3)^2AsI.$$

On peut employer l'éther bromhydrique.

Préparation. — Lorsqu'on prépare cet iodure par le quatrième procédé indiqué, il faut opérer avec ménagement, car la réaction est violente. Un excès d'éther méthylique forme un produit solide qui, distillé avec de l'eau, dégage de l'iodure de méthyle et de l'iodure de cacodyle. L'iodure d'arsenméthylium se sépare cristallisé du reste de la liqueur.

Il est en cristaux tabulaires, et donne avec l'iode des cristaux bruns aiguillés, $(C^2H^3)^4AsI^3$. Il est susceptible de former des sels doubles.

Iodure double d'arsenic et d'arsenméthylium $(C^2H^3)^4AsI,AsI^3$. — Il se produit entre 160° et 200°, en vase clos, par la réaction de 2 p. d'éther iodhydrique sur 1 p. d'arsenic.

Cristaux rouge orangé, brillants et facilement fusibles, volatils sans décomposition.

Une solution bouillante de potasse dédouble ces cristaux, en sépare $(C^2H^3)^4AsI$ et transforme finalement l'iodure d'arsenic en iodure de potassium et arsénite de potasse.

Iodure de zinc et d'arsenméthylium { Équiv. $(C^2H^3)^4AsI,ZnI$; Atom. $2[(CH^3)^4AsI]ZnI^2$.

On chauffe un alliage de zinc et d'arsenic avec de l'éther méthyliodhydrique à 180°.

Il cristallise en prismes jaunâtres solubles dans l'alcool.

Iodure de cadmium et d'arsenméthylium { Équiv. $(C^2H^3)^4AsI,CdI$; Atom. $2[(CH^3)^4AsI]CdI^2$.

Chauffer à 180° un alliage de cadmium et d'arsenic avec l'iodure de méthylet Aiguilles prismatiques blanc jaunâtre.

BROMURE DE TÉTRAMÉTHYLARSONIUM.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^4AsBr$; Atom . . . . . $(CH^3)^4AsBr$.

Les conditions de formation sont les mêmes que celles de l'iodure. On remplace simplement l'éther iodhydrique par l'éther bromhydrique.

Cristallisé, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

HYDRATE DE TÉTRAMÉTHYLARSONIUM.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^4AsO,HO$; Atom. . . . . $(CH^3)^4As,OH$.

Formation. — L'iodure de tétraméthylarsonium est traité par l'oxyde d'argent :

$$(C^2H^3)^4As,I + AgOHO = AgI + (C^2H^3)^4AsO,HO.$$

Propriétés. — Cet oxyde cristallise en lames tabulaires très déliquescentes.

C'est une base très alcaline, facilement combinable aux acides.

On obtient directement le *sulfate* et l'*azotate* de tétraméthylarsonium en remplaçant l'oxyde d'argent par le sulfate ou l'azotate de ce métal.

Le sulfate $2(C^2H^3)^4AsO,S^2O^6$, et l'azotate $(C^2H^3)^4AsO,AzO^5$, sont obtenus cristallisés par évaporation de leur solution dans le vide.

Ces deux sels sont très solubles dans l'eau.

COMPOSÉ PENTAMÉTHYLÉ.

PENTAMÉTHYLARSINE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^5As$
{ Atom. . . . . $(CH^3)^5As$.

Syn. : Arsenpentaméthyle.

Le zinc méthyle, agissant sur l'iodure de tétraméthylarsonium, forme de la triméthylarsine et en même temps un autre corps plus difficilement volatil, la pentaméthylarsine.

Ce corps est décomposé par l'iode suivant l'équation :

$$(C^2H^3)^5As + I^2 = (C^2H^3)^4AsI + C^2H^3I.$$

Par l'acide chlorhydrique il se dédouble en chlorure de tétraméthylarsonium et en formène :

$$(C^2H^3)^5As + HCl = (C^2H^3)^4AsCl + C^2H^4.$$

ARSENÉTHYLES.

Les dérivés de l'arsenic et de l'alcool ordinaire ou arsenéthyles ont été étudiés par MM. Cahours et Riche, par M. Landolt et par M. Hofmann.

En représentant C^4H^5 par Et on peut formuler comme il suit les composés arsenicaux de l'alcool éthylique connus, soit libres, soit en combinaison.

EtAs arsenmonéthyle. — Non isolé. N'existe qu'en combinaison.

Et^2As arsendiéthyle. — Libre $= [Et^2As]^2$.

Et^3As arsentriéthyle. — Isolé. Existe à l'état libre.

Et^4As arsentétréthylium. — Non isolé. N'existe qu'en combinaison.

Il y a donc une analogie complète entre les arsenéthyles et les arsenméthyles.

COMPOSÉS MONOÉTHYLIQUES.

ARSENMONÉTHYLE.

L'arsenmonéthyle donne un iodure et un acide.

IODURE D'ARSENMONETHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)AsI^2$
Atom . . . . . $(C^2H^5)AsI^2$.

Le radical n'a pas été obtenu à l'état de liberté.

Formation. — Il se forme, à l'état d'iodure, en faisant réagir l'iode sur l'iodure d'éthylcacodyle ou arsendiéthyle ou sur ce radical :

$$(C^4H^5)^2AsI + I^2 = (C^4H^5)I + (C^4H^5)AsI^2.$$

ACIDE ARSENMONÉTHYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)AsH^2O^6$
Atom . . . . . $(C^2H^5)AsO^2OH$.

Syn.: Acide monéthylarsénique.

L'iodure d'arsenmonéthyle, chauffé avec un excès d'oxyde d'argent en présence d'eau, est transformé en acide arsenmonoéthylique (Cahours) :

$$(C^4H^5)AsI^2 + 2Ag^2O^2 + H^2O^2 = Ag^2I^2 + Ag^2 + (C^4H^5)AsH^2O^6.$$

COMPOSÉS DIÉTHYLIQUES.

Les composés diéthyliques sont :
L'arsendiéthyle $[(C^4H^5)^2As]^2$;
Le chlorure d'arsendiéthyle $(C^4H^5)^2AsCl$, l'iodure et le bromure ;
L'oxyde $[(C^4H^5)^2As]^2O^2$;
L'acide arsendiéthylique $(C^4H^5)^2AsHO^4$.

ARSENDIÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $[(C^4H^5)^2As]^2$
Atom. . . . . $[(C^2H^5)^6As]^2$.

Syn. : Éthylcacodyle.

Formation. — Il se forme : 1° En faisant réagir l'éther éthyliodhydrique et l'arséniure de sodium ou de potassium.

Il est mélangé d'autres produits arsenicaux éthyliques tels que la triéthylarsine.

2° En réduisant l'iodure d'éthylcacodyle par le zinc :

$$2(C^4H^5)^2AsI + 2Zn = 2ZnI + [C^4H^5)^2As]^2.$$

3° Par réaction d'un alliage de sodium et d'arsenic sur l'éther iodhydrique.

Préparation. — M. Landolt donne le procédé suivant :

Remplissez aux deux tiers un certain nombre de ballons de 100 gr. environ d'arséniure de sodium mélangé de sable siliceux pour modérer la réaction. On opère successivement avec chacun des ballons. L'éther iodhydrique est ajouté dans un des ballons en quantité suffisante pour couvrir le mélange, il s'échauffe et la réaction se produit d'elle-même. Une partie de l'éther iodhydrique distille et est condensée dans un récipient plein d'acide carbonique et placé lui-même dans un vase plus grand rempli du même gaz. On ajoute de nouveau de l'iodure d'éthyle et l'on cesse l'addition de ce produit quand il n'en résulte plus d'élévation de température.

On chasse alors l'excès d'éther iodhydrique, et quand sur le tube de dégagement commence à se faire une condensation, on introduit l'extrémité de ce tube dans un autre récipient placé lui aussi dans le même vase rempli de gaz carbonique. On chauffe peu à peu jusqu'au rouge sombre.

Le produit obtenu est chauffé dans un courant de gaz carbonique jusque vers 190°. Il est alors composé d'éthylcacodyle à peu près pur.

L'iodure d'éthyle donne par ce procédé environ 14 pour 100 d'éthylcacodyle.

On obtient plus en versant le produit brut dans un flacon rempli de gaz carbonique et d'éther.

On décante l'éther, qu'on reçoit dans un flacon plein de gaz carbonique. On épuise de nouveau par l'éther.

Le liquide, séparé d'une poudre jaune qui se forme, additionné d'alcool absolu, est distillé dans un courant de gaz carbonique, jusqu'à élimination de l'éther, et additionné d'eau bouillie. L'arsendiéthyle précipite alors, mais sans être absolument pur.

On obtient un produit plus pur, en séparant les premières parties qui se déposent par addition d'une certaine quantité d'eau. On termine la précipitation par addition d'une nouvelle quantité d'eau.

Propriétés. — L'éthylcacodyle est un liquide jaune clair, réfringent, d'aspect

huileux, doué d'une odeur alliacée très désagréable. Il est plus dense que l'eau et insoluble dans ce liquide ; il est très soluble, au contraire, dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 185°-190°, s'enflamme spontanément au contact de l'air et brûle avec une flamme blanc pâle.

L'action qu'exerce l'oxygène sur ce corps est à rapprocher de celle qu'il exerce sur le cacodyle : comme avec ce dernier corps, lorsqu'on a soin de graduer l'action de l'oxygène de l'air de façon à éviter l'élévation de température et l'inflammation, on forme un produit acide, l'acide éthylcacodylique, comparable comme mode de formation à l'acide cacodylique.

L'acide azotique concentré l'enflamme ; étendu, il l'oxyde en formant un corps rouge.

L'avidité de l'éthylcacodyle pour l'oxygène peut encore être mise en évidence en mettant une solution alcoolique de ce radical en contact avec de l'azotate d'argent ou de l'oxyde mercurique ; dans les deux cas le métal est mis en liberté.

Il se combine au chlore, au brome, à l'iode directement et avec élévation de température. Il se combine de même au soufre.

En un mot, il y a une grande analogie entre les propriétés de ce corps et celles du cacodyle, ce qui, aussi bien que la formule, légitime la dénomination d'éthylcacodyle. Des analogies semblables se rencontrent pour les dérivés de l'éthylcacodyle.

L'action du sublimé sur l'éthylcacodyle mérite d'être indiquée ; l'addition d'une solution alcoolique de ce corps à une solution alcoolique d'éthylcacodyle donne un précipité blanc, qui se dissout par la chaleur et se reforme cristallisé par refroidissement. Ce précipité serait, d'après Landolt :

$$(C^4H^5)^2AsCl^3,2Hg^2O^2 \text{; en atomes } (C^2H^5)^2AsCl^3,2(Hg''O).$$

Mais cette formule semble douteuse.

L'oxygène serait dû à l'action de l'air. Du reste ce produit n'est point le seul qui se forme en opérant pour l'obtenir comme il a été dit.

Les *chlorure*, *bromure*, *iodure* ont pour formule :

$$(C^4H^5)^2AsCl — (C^4H^5)^2AsBr — (C^4H^5)^2AsI.$$

Ces formules rentrent dans le type AsX^3. Nous examinerons les composés iodés.

DÉRIVÉ IODÉ.

IODURE D'ARSENDIÉTHYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^2AsI$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^2AsI$.

Synon. : Iodure d'éthylcacodyle.

Formation. — 1° Il s'obtient directement en ajoutant une solution éthérée d'iode à une même solution d'éthylcacodyle. On évapore à l'abri de l'air :

$$[(C^4H^5)^2As]^2 + I^2 = 2[(C^4H^5)^2AsI].$$

2° En décomposant par la chaleur l'iodure double d'arsenic et d'arsenéthylium (Cahours et Riche) :

$$2[(C^4H^5)^4AsI,AsI^3] = (C^4H^5)^2AsI + AsI^3 + 2[(C^4H^5)^3AsI^2].$$

Préparation. — On peut le préparer par l'un ou l'autre des deux procédés de formation. Mais avec le premier procédé, il importe de bien tenir compte de la quantité d'iode qu'on fait intervenir, car on obtiendrait avec un excès d'iode de l'iodure d'arsenmonéthyle et de l'éther iodhydrique :

$$[(C^4H^5)^2As]^2 + 3I^2 = 2C^4H^5I + 2[(C^4H^5)AsI^2].$$

Propriétés. — C'est un liquide oléagineux, jaune, non fumant, à odeur désagréable.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on le chauffe avec un amalgame de zinc, on obtient de l'éthylcacodyle.

Traité par l'oxyde d'argent, il donne un acide cristallisable, l'acide éthylcacodylique.

DÉRIVÉS OXYGÉNÉS.

Comme le cacodyle, l'éthylcacodyle donne deux composés oxygénés : l'*oxyde d'éthylcacodyle* $[(C^4H^5)^2As]^2O^2$, dont on connaît les sels, et l'*acide éthylcacodylique* $(C^4H^5)^2AsHO^4$.

On obtient l'azotate d'oxyde d'éthylcacodyle et le sulfate par double décomposition. L'azotate d'argent et l'iodure d'éthylcacodyle donnent le nitrate d'éthylcacodyle :

$$(C^4H^5)^2AsI + AgO.AzO^5 = AgI + (C^4H^5)^2AsO.AzO^5.$$

Le sulfate d'argent donne :

$$2[(C^4H^5)^2AsI] + Ag^2O^2.S^2O^6 = 2AgI + [(C^4H^5)^2As]O^2.S^2O^6.$$

ACIDE ARSENDIÉTHYLIQUE.

Form. { Eq. $(C^4H^5)^2AsHO^4$
{ At. $(C^2H^5)^2AsO.(OH)$.

Syn. : Acide éthylcacodylique.

Formation. — 1° Par oxydation lente de l'éthylcacodyle.

2° En traitant l'iodure d'éthylcacodyle par l'oxyde d'argent hydraté.

3° Il se forme plus régulièrement par l'action de l'oxyde mercurique sur l'éthylcacodyle (Landolt) :

$$[(C^4H^5)^2As]^2 + 6HgO + H^2O^2 = 2[(C^4H^5)^2AsHO^4] + 3Hg^2.$$

Cette formule représente l'état final de la réaction.

Préparation. — Lorsqu'on prépare cet acide avec l'oxyde de mercure, on doit refroidir, la réaction étant faite dans les mêmes conditions que lorsqu'on prépare l'acide cacodylique.

Il se forme de l'éthylcacodylate de mercure; mais on en évitera la formation en maintenant en excès l'éthylcacodyle. S'il y a de l'éthylcacodylate de mercure formé, on le décomposera par la baryte et on séparera l'excès de baryte par l'acide carbonique. Du sel de baryte formé on séparera l'acide par addition d'acide sulfurique étendu en proportion équivalente.

Propriétés. — Cet acide est cristallisé, les cristaux sont gros, feuilletés, blancs et brillants. Ils sont inodores, amères, à réaction acide, déliquescents, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Ils fondent à 190° et se décomposent à plus haute température : il se forme de l'acide arsénieux.

Ce corps est stable, on peut dire d'une façon générale que les oxydants sont sans action sur lui; ainsi, il résiste à l'acide azotique concentré et à l'eau régale. Il résiste de même aux réducteurs tels que l'acide sulfureux, le sulfate de protoxyde de fer, cependant il est réduit à chaud par l'acide phosphoreux.

Cet acide est monobasique.

Il précipite les sels de plomb en blanc, de fer en brun, de cuivre en vert, l'azotate d'argent en jaune vif. Ce dernier précipité est soluble dans l'ammoniaque, et ne peut être desséché sans décomposition.

Les sels mercureux précipitent en blanc, les sels mercuriques ne forment point de précipité.

Le sel de baryte a été étudié spécialement.

Éthylcacodylate de baryte { Éq. $[(C^4H^5)^2AsBaO^4]^2(C^4H^5)^2AsHO^4$
{ At. $[(C^2H^5)^2AsO^2]^2Ba''(C^2H^5)^2AsHO^2$.

Les conditions de formation de ce sel ont été indiquées à propos de la préparation de l'acide éthylcacodylique.

Si l'on possède de l'acide éthylcacodylique, on le sature par un excès de baryte et on précipite cet excès par l'acide carbonique.

Le sel résultant de cette action est un sel acide.

Il est cristallisable, incolore, déliquescent, très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool.

On n'a pas obtenu le sel neutre $(C^4H^5)^2AsBaO^4$, en atom. $[(C^2H^5)^2AsO^2]^2Ba''$.

COMPOSÉS TRIÉTHYLIQUES.

Les principaux composés triéthyliques sont : la triéthylarsine $(C^4H^5)^3As$.
Le chlorure de triéthylarsine $(C^4H^5)^3AsCl^2$. Le bromure et l'iodure.
L'oxyde de triéthylarsine $(C^4H^5)^3AsO^2$ et le sulfure $(C^4H^5)^3AsS^2$.

TRIÉTHYLARSINE.

Form. { Éq. $(C^4H^5)^3As$.
{ At. $(C^2H^5)^3As$.

Formation. — 1° Dans l'action de l'éther éthyliodhydrique sur l'arséniure de sodium. C'est le produit dominant de la réaction.

2° Quand on fait réagir l'amalgame de zinc sur l'iodure d'éthylarsine.

3° En distillant plusieurs fois, dans un courant d'hydrogène, sur la potasse, le produit de l'action de l'éther éthyliodhydrique sur l'arséniure de zinc :

$$(C^4H^5)^3AsI.(C^4H^5)ZnI.$$

4° Par réaction du zinc éthyle sur le chlorure d'arsenic (Hofmann) :

$$3(C^4H^5Zn)^2 + 2AsCl^3 = 3Zn^2Cl^2 + 2[(C^4H^5)^3As].$$

Préparation. — Il peut être préparé presque pur en rectifiant le produit brut de la réaction de l'iodure d'éthyle sur l'arséniure de sodium et en recueillant ce qui passe entre 140° et 170°. On le sépare ainsi de l'arsendiéthyle formé en même temps.

Propriétés. — Liquide huileux, incolore, d'une densité de 1,151 à 16°,7; la densité de vapeur trouvée a été 5,278; la formule $(C^4H^5)^3As$ répond à 5,627.

Il bout à 140° (MM. Cahours et Riche), la pression étant $0^m,756$; il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il est avide d'oxygène, fume à l'air et s'enflamme si on le chauffe légèrement. L'oxydation étant graduée, la triéthylarsine étant sous une couche d'eau, en contact avec l'air, elle absorbe l'oxygène et se convertit en oxyde $(C^4H^5)^3AsO^2$. C'est donc un radical diatomique.

Quand l'oxygène exerce peu à peu son action, dans un vase mal fermé par exemple, sur la triéthylarsine, il la transforme en cristaux plats inodores, à réaction acide, insolubles dans l'eau, mais s'y transformant en un liquide huileux.

L'avidité de la triéthylarsine, pour l'oxygène se manifeste par la réaction qu'elle exerce sur l'acide sulfurique : elle le transforme en acide sulfureux. L'acide azotique ordinaire s'y combine pour donner de l'azotate de triéthylarsine, tandis que l'acide fumant ou un acide très concentré l'oxyde avec production de lumière.

Comme les radicaux non saturés elle se combine non seulement à l'oxygène, mais au soufre, et donne aussi des combinaisons avec le chlore, le brome et l'iode. Examinons d'abord ces derniers produits.

DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉ ET IODÉ.

Chlorure $(C^4H^5)^3AsCl^2$. Théoriquement il se forme par action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de triéthylarsine :

$$(C^4H^5)^3AsO^2 + 2HCl = (C^4H^5)^3AsCl^2 + H^2O^2 ;$$

mais il se décompose en présence d'eau et il reprécipite de l'oxyde.

On connaît une combinaison cristalline de ce chlorure avec l'oxyde mercureux de la formule $(C^4H^5)^3AsCl^2.Hg^2O$ ou plutôt $2[(C^4H^5)^3AsCl^2.Hg^2O]$. Elle s'obtient en versant, tant qu'il se forme un précipité, dans une solution alcoolique de triéthylarsine une solution alcoolique de sublimé. On chauffe le mélange pour dissoudre le précipité qui, par refroidissement, se sépare de nouveau en cristaux aiguillés brillants.

Il existerait un autre composé mercureux du chlorure d'arsentriéthyle et de l'oxyde de ce radical, $(C^4H^5)^3AsO^2.(C^4H^5)^3AsCl^2.2Hg^2Cl$, en cristaux aiguillés, facilement solubles dans l'eau. (Landolt, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XCII, p. 370.)

MM. Cahours et Gal ont obtenu les combinaisons suivantes :

$$2As(C^4H^5)^3.PtCl^2 — 4As(C^4H^5)^3PtCl^2 — \text{et } 2As(C^4H^5)^3PtCl^2$$ (*Zeit.* (1870) 662).

Bromure $(C^4H^5)^3AsBr^2$. A une solution alcoolique de triéthylarsine on ajoute une solution alcoolique de brome ; la combinaison se fait directement. On chauffe au bain-marie pour chasser l'excès de brome et évaporer une partie de l'alcool. On laisse refroidir et il se sépare des cristaux jaunâtres de bromure de triéthylarsine. Ces cristaux sont déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Ils sont très amers et leur odeur agit violemment sur la muqueuse nasale.

Chauffés à l'air, ils fondent, puis s'enflamment.

L'acide sulfurique concentré en dégage le brome à l'état d'acide bromhydrique ; le chlore en chasse le brome, l'acide azotique agit de même.

Iodure $(C^4H^5)^3AsI^2$.

L'éther éthyliodhydrique chauffé en vase clos avec l'arsenic donne $(C^4H^5)^4AsIAsI^3$, qui, chauffé lui-même, donne de l'iodure de triéthylarsine et de l'iodure de diéthylarsine. Le dernier ne passerait à la distillation qu'au-dessus de 200°, son point d'ébullition étant 228°-232°, et on ne chauffe pas au-dessus de 185°-190°.

Ce liquide, distillé avec de l'amalgame de zinc, donne de la triéthylarsine et des cristaux d'iodure.

Une solution éthérée d'iode, ajoutée à une solution éthérée de triéthylarsine, donne l'iodure à l'état de précipité jaune floconneux :

$$(C^4H^5)^3As + I^2 = (C^4H^5)^3AsI^2.$$

Cristaux ou flocons jaunes, solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'éther, fusibles à 160°, volatils à 190°.

L'iode se sépare facilement de cette combinaison, car sous l'influence même de l'air les cristaux brunissent; les sels des métaux dont les iodures sont très peu solubles ou insolubles, tels que le plomb l'argent, précipitent à l'état d'iodure. Les acides sulfurique et azotique le décomposent: l'acide chlorhydrique est sans action, même à chaud : il le dissout simplement.

DÉRIVÉ OXYDÉ.

OXYDE DE TRIÉTHYLARSINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Éq.} & (C^4H^5)^3As.O^2 \\ \text{At.} & (C^2H^5)^3As = O. \end{cases}$$

Formation. — 1° Par l'oxydation de l'arsentriéthyle en solution éthérée sous l'influence de l'oxygène de l'air.

2° En conservant la triéthylarsine sous une couche d'eau dans un flacon non bouché.

3° En traitant l'iodure de triéthylarsine par la potasse :

$$(C^4H^5)^3AsI^2 + 2KHO^2 = (C^4H^5)^3AsO^2 + 2KI + H^2O^2.$$

On le prépare par le procédé suivant : On traite le produit de la réaction de l'arséniure de sodium sur l'éther éthyliodhydrique par l'éther, qui enlève l'éthylcacodyle; on reprend par l'alcool, on évapore la solution alcoolique et on distille le résidu au contact de l'air. Il se forme deux couches, l'une aqueuse, l'autre huileuse. La couche huileuse se sépare au bout d'un certain temps en un liquide épais renfermant de l'iode, et en oxyde de triéthylarsine qui surnage; on sépare ce dernier, et après lavage à l'eau il est desséché sur du chlorure de calcium.

Propriétés. — L'oxyde de triéthylarsine est un liquide huileux jaunâtre, plus dense que l'eau, dans laquelle il est insoluble, soluble dans l'alcool et l'éther.

Ce corps possède une odeur alliacée qui provoque le larmoiement.

Bien qu'il ne fume pas à l'air, il absorbe l'oxygène et se trouble.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu n'agissent pas sur lui. L'acide azotique s'y combine et donne un nitrate. Le même sel est obtenu par action sur la triéthylarsine d'acide azotique de densité = 1,42.

L'azotate de triéthylarsine est cristallisé et déliquescent.

DÉRIVÉ SULFURÉ.

SULFURE DE TRIÉTHYLARSINE.

Formules $\left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. } (C^4H^5)^3AsS^2 \\ \text{At. } (C^2H^5)^3As=S. \end{array} \right.$

Formation. — 1° Par action directe du soufre sur la triéthylarsine,

$$(C^4H^5)^3As + S^2 = (C^4H^5)^3AsS^2;$$

2° Ou, par action d'un quintisulfure alcalin sur l'oxyde de triéthylarsine.

Préparation. — On le prépare en faisant bouillir avec de la fleur de soufre une solution éthérée de triéthylarsine. On décante le liquide chaud, et par refroidissement le soufre cristallise.

On le purifie par dissolution et recristallisation dans l'alcool.

Propriétés. — Il cristallise en gros prismes inaltérables à l'air, fusibles un peu au-dessus de 100°. En chauffant davantage, le liquide bout et se décompose.

Ces cristaux sont inodores et d'une saveur amère.

Ils sont solubles dans l'alcool, dans l'eau chaude et dans l'éther bouillant; l'évaporation d'une solution éthérée donne de très beaux cristaux.

L'oxygène de l'air est sans action sur ce corps, mais il est oxydé par l'acide azotique concentré, et décomposé par l'acide chlorhydrique, même étendu, en hydrogène sulfuré avec production de chlorure.

Il résiste aux alcalis, potasse et soude, même à chaud.

Les sels de plomb et de cuivre sont sur lui sans action, tandis que l'azotate d'argent en solution aqueuse donne immédiatement en sa présence du sulfure d'argent.

COMPOSÉS TÉTRÉTHYLÉS.

TÉTRÉTHYLARSINE.

La tétréthylarsine (ou tétréthylarsonium) n'a pas été obtenue libre. C'est un radical monoatomique dont on connaît l'oxyde et différentes autres combinaisons, principalement celles qu'il forme avec l'iode, le brome et le chlore; ces sels étant analogues à ceux que donne l'ammoniaque avec les hydracides, seront qualifiés de sels de tétréthylarsonium. L'iodure de tétréthylarsonium $(C^4H^5)^4AsI$ est le plus important; il est formé par union directe de la triéthylarsine et de l'éther iodhydrique (Landolt) :

$$(C^4H^5)^3As + C^4H^5I = (C^4H^5)^4AsI.$$

L'iodure de triéthylarsine s'unit à l'éther éthyliodhydrique absolument comme la triéthylamine s'unit à ce même éther pour donner de l'iodure de tétréthylammonium.

La formation de l'iodure de tétréthylarsonium se fait à froid en quelques heures. Avec cet iodure on peut préparer l'oxyde de tétréthylarsonium par réaction de l'oxyde d'argent :

$$(C^4H^5)^4AsI + AgO,HO = AgI + (C^4H^5)^4AsO,HO.$$

Cet oxyde peut être combiné directement aux acides.

DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉ ET IODÉS.

CHLORURE DE TÉTRÉTHYLARSONIUM.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^4AsCl + 4H^2O^2$
{ Atom. . . . . $(C^2H^5)^4AsCl + 4H^2O.$

On le prépare par action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrate d'oxyde :

$$(C^4H^5)^4AsO,HO + HCl + 3H^2O^2 = (C^4H^5)^4AsCl + 4H^2O^2.$$

Ce sel est cristallisable, déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffé, il fond et se décompose en perdant de l'eau.

L'acide sulfurique le décompose en dégageant du gaz chlorhydrique. Le sublimé s'y combine pour donner un sel double.

L'azotate d'argent s'empare du chlore, qui précipite à l'état de chlorure.

L'analogie entre ce composé et les dérivés ammoniacaux se manifeste encore en présence du chlorure de platine : il précipite un *chloroplatinate de tétréthylarsonium* quand on met en contact deux solutions concentrées de ces deux corps. La formule de ce chloroplatinate est $2[(C^4H^5)^4AsCl],PtCl^4$; le précipité est formé de petits cristaux jaune orange, très difficilement solubles dans l'eau froide, très sensiblement solubles dans l'eau chaude (Landolt).

BROMURE DE TÉTRÉTHYLARSONIUM.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^4AsBr$
{ Atom. . . . . $(C^2H^5)^4AsBr.$

Il se prépare par le même procédé que le chlorure. On fait réagir l'acide bromhydrique sur l'oxyde hydraté. Cristaux blancs, déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'ensemble de ses réactions le rapproche des bromures alcalins.

IODURE DE TÉTRÉTHYLARSONIUM.

Formule { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^4AsI$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^4AsI$.

Formation. — 1° Par réaction de l'éther éthyliodhydrique et de la triéthylarsine (Landolt).

2° En chauffant suffisamment à 180° de l'éther éthyliodhydrique et de l'arsenic. Il se forme des aiguilles rouges de la formule $(C^4H^5)AsI^3 \cdot AsI^3$. (Cahours et Riche.)

3° En chauffant un mélange d'éther iodhydrique et d'arséniure de zinc ou d'arséniure de cadmium.

Il se forme un sel double $[(C^4H^5)^4AsI]^2 \cdot Zn^2I^2$ ou $[(C^4H^5)^4AsI]^2Cd^2I^2$ (Cahours), dédoublable par les alcalis à chaud.

Préparation. — On chauffe, en vase clos, à 160-170°, de l'arsenic et de l'éther éthyliodhydrique. L'arsenic se dissout peu à peu, et il se forme un liquide brun qui, refroidi, se prend en cristaux brun rougeâtre. Ces cristaux sont solubles dans l'alcool bouillant et s'en séparent en cristaux aiguillés par évaporation. On les traite par une solution concentrée et bouillante de potasse : il se forme une huile incolore qui se solidifie par refroidissement. Cette masse est exposée à l'air pour y carbonater la potasse et le tout est repris par l'alcool absolu bouillant. On obtient ainsi des prismes incolores d'iodure de tétréthylarsonium.

On le prépare encore en chauffant vers 170°, en tubes scellés, pendant environ 24 heures, de l'arséniure de zinc ou de l'iodure d'éthyle, on épuise la masse solide par l'alcool, et par évaporation on a des cristaux d'iodure double de zinc et de tétréthylarsonium $[(C^4H^5)^4AsI]ZnI^2$. La potasse concentrée le dédouble en formant de l'iodure de potassium, de l'oxyde de zinc et en mettant en liberté l'iodure de tétréthylarsonium.

Propriétés. — Ce corps cristallise en longues aiguilles, incolores, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

En solution alcoolique, mélangé à 2 équivalents d'iode, il se transforme en une poudre noirâtre, soluble à l'ébullition, et cristallisant par refroidissement en belles aiguilles brunes à éclat métallique dont la formule est celle du triodure de tétréthylarsonium $(C^4H^5)^4AsI^3$, décomposable par la distillation sèche en éther éthyliodhydrique et iodure d'arsendiéthyle :

$$(C^4H^5)^4AsI^3 = 2(C^4H^5I) + (C^4H^5)^2AsI.$$

L'acide nitrique en dégage de l'iode; l'acide sulfurique donne de l'iode, de l'acide iodhydrique et des gaz sulfureux.

L'iodure de tétréthylarsonium est décomposé par l'oxyde d'argent en présence d'eau et donne de l'hydrate de tétréthylarsonium.

DÉRIVÉ OXYGÉNÉ.

HYDRATE DE TÉTRÉTHYLARSONIUM.

Formules { Équiv. . . . . $(C^4H^5)^4AsO,HO$.
{ Atom. . . . . $(C^2H^5)^4As - OH$.

Formation. — Faire agir l'oxyde d'argent sur une solution d'iodure de tétréthylarsonium :

$$(C^4H^5)^4AsI + AgOHO = AgI + (C^4H^5)^4AsO,HO.$$

On filtre pour séparer la partie insoluble; l'évaporation à l'abri de l'air laisse une masse très hygrométrique, avide d'acide carbonique, et à réaction très alcaline.

Cet hydrate agit avec une énergie comparable à celle de la potasse ou de la soude, il précipite les oxydes métalliques et chasse l'ammoniaque de ses sels. Il forme des sels; Landolt a préparé un sulfate acide, le ***sulfate acide de tétréthylarsonium*** ou ***bisulfate :***

$$(C^4H^5)^4AsO,HO,S^2O^6. \text{ En atom. } \left.\begin{matrix} H \\ (C^2H^5)^4As \end{matrix}\right\} SO^4 = (C^2H^5)^4As,HSO^4.$$

Sel en cristaux granulés, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Il peut être obtenu, soit par addition d'un excès d'acide sulfurique à une solution d'hydrate de tétréthylarsonium; soit par action du sulfate d'argent additionné d'acide sulfurique sur l'iodure de tétréthylarsonium.

ARSINES COMPLEXES.

ARSINES MÉTHYLÉTHYLIQUES.

ARSINE MÉTHYLDIÉTHYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^5)(C^4H^5)^2As$
{ Atom. . . . . $(CH^3)(C^2H^5)^2As$.

Syn. : Méthyldiéthylarsine.

Formation. — On fait réagir l'iodure d'arsenméthyle sur le zinc éthyle (Cahours) :

$$(C^2H^3)AsI^2 + (C^4H^5Zn)^2 = Zn^2I^2 + (C^2H^3)(C^4H^5)^2As.$$

Corps liquide.

ARSINE DIMÉTHYLÉTHYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^2(C^4H^5)As$.
Atom. . . . . $(CH^3)^2(C^2H^5)As$.

Formation. — Faire réagir l'iodure de cacodyle sur le zinc éthyle (Cahours) :

$$2[(C^2H^3)^2AsI] + (C^4H^5Zn)^2 = Zn^2I^2 + 2[(C^2H^3)^2(C^4H^5)As].$$

Corps liquide.

ARSINE DIMÉTHYLDIÉTHYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2As$
Atom. . . . . $(CH^3)^2(C^2H^5)^2As'$.

Syn. : Diméthyldiéthylarsonium.

Ce radical n'a pas été isolé. On connaît ses combinaisons avec le chlore, le brome, l'iode, l'oxygène, le soufre et différents sels : chloroplatinate, sulfate, azotate, etc...

Chlorure, $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsCl$. On chauffe à 180°, en tubes scellés, l'éther éthylchlorhydrique et le cacodyle. Il se forme en même temps du chlorure de cacodyle :

$$2C^4H^5Cl + [(C^2H^3)^2As]^2 = [(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsCl] + [(C^2H^3)^2AsCl].$$

Cristallise en aiguilles ; déliquescent.

Bromure, $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2As.Br$. Même procédé de formation que pour le chlorure, on remplace l'éther chlorhydrique par l'éther bromhydrique.

La réaction ne demande point de chaleur pour s'effectuer ; elle est donc plus facile à produire que celle qui donne naissance au chlorure, mais cependant moins facile que celle qui donne l'iodure.

Composé cristallisable, mais très déliquescent.

Iodure, $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsI$. On laisse réagir à froid l'éther éthyliodhydrique sur le cacodyle (Cahours et Riche). C'est des trois sels d'halogènes le plus facile à produire.

Il cristallise en prismes.

Il existe un autre iodure, $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsI^3$, qui cristallise en prismes brun foncé d'un éclat métallique, assez solubles dans l'alcool froid.

Chloroplatinate, $[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsCl]^2PtCl^4$. Résulte de l'addition du chlorure de platine au chlorure de diméthyldiéthylarsonium.

Cristaux aiguillés rouge orangé.

Oxyde, $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsO.HO$. L'hydrate d'oxyde résulte de l'action de l'oxyde

d'argent en présence d'eau sur le chlorure, le bromure, ou de préférence l'iodure.

$$(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsI + AgOHO = AgI + (C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsO,HO.$$

Sulfure, $[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2As]^2S^2$. L'éther sulfhydrique, chauffé avec le cacodyle, donne ce sulfure :

$$2[(C^4H^5)^2S^2] + 4[(C^2H^3)^2As] = \underbrace{[(C^2H^3)^2As]^2S^2}_{\text{Sulfure de cacodyle.}} + [(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2As]^2S^2.$$

Ce sulfure est cristallisé.

Azotate, $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsO.AzO^5$. — Préparé en faisant réagir l'azotate d'argent sur l'iodure, le bromure ou le chlorure de diméthyldiéthylarsonium.

Il est en petites granulations hygrométriques.

Sulfate, $[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsO]^2S^2O^6$. L'iodure de diméthyldiéthylarsonium est traité par le sulfate d'argent :

$$2[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsI] + Ag^2O^2S^2O^6 = Ag^2I^2 + [(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsO]^2S^2O^6.$$

Sel en octaèdres, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

ARSEN-TRIMÉTHYLÉTHYLIUM.

Formules { Éq. $(C^2H^3)^3(C^4H^5)As$
At. $(CH^3)^3(C^2H^5)As'$.

Cette arsine provient de l'union directe de la triméthylarsine et de l'iodure d'éthyle; on obtient donc ainsi l'*iodure* de ce radical :

$$(C^2H^3)^3As + C^4H^5I = (C^2H^3)^3(C^4H^5)AsI.$$

Le radical est inconnu en liberté.

Le *chlorure* et le *bromure* s'obtiennent comme l'iodure.

L'oxyde d'argent doit transformer ces trois sels en hydrate d'oxyde arsen-triméthyléthylium.

Les sels de cette arsine sont isomorphes avec les sels d'arsen-méthylium.

ARSEN-TRIÉTHYLMÉTHYLIUM.

Formation. — On fait agir la triéthylarsine sur l'iodure de méthyle :

$$\underbrace{(C^4H^5)^3As}_{\text{Triéthylarsine.}} + C^2H^3I = (C^4H^5)^3(C^2H^3)AsI.$$

Les sels d'arsen-triéthylméthylium sont isomorphes avec ceux d'arsen-tététhylium.

Les autres composés mixtes, soit éthyliques, soit méthyliques, trouveraient place à la suite du groupe d'arsines dont le radical alcoolique accompagne le radical éthyle ou méthyle. Il convient maintenant d'examiner une série d'arsines dont la constitution n'est pas identique à celle des arsines éthyliques que nous venons d'étudier.

Ces arsines dérivent non de l'alcool et de l'hydrure d'arsenic, ou, si l'on veut, ne dérivent pas de l'éthyle et de l'arsenic, mais de l'éthylène. Ces composés arsenicaux sont de véritables bases éthyléniques.

ARSINES DÉRIVÉES DE L'ÉTHYLÈNE.

Les arsines dérivées de l'éthylène sont analogues aux amines éthyléniques obtenues par M. Cloëz en 1853 et par M. Natanson en 1854.

De même que l'ammoniaque $Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right.$ perdant H, soit $Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ — \end{matrix} \right.$

est théoriquement susceptible de se combiner à un corps dont la capacité de saturation est égale à celle de H, de même l'hydrogène arsénié peut se combiner à des groupements monovalents. En théorie, on peut supposer une double décomposition entre :

$$AsH^3 \text{ et } C^4H^6O^2 \text{ ou } C^4H^4Br^2,$$

soit $$AsH^3 + C^4H^6O^2 = As \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^4H^5O^2 \end{matrix} \right. + H^2$$

— $$AsH^3 + C^4H^4Br^2 = As \left\{ \begin{matrix} C^4H^4Br \\ H^2 \end{matrix} \right. + HBr$$

ou plus simplement $C^4H^5O^2$, C^4H^4Br, composés incomplets, à nombre impair d'atomes d'hydrogène et de brome, se substituent à H dans AsH^3 — AzH^3, etc.

On arrive donc à admettre l'existence possible d'un corps

$$As \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^4H^4Br \end{matrix} \right. \quad \text{du type } As\,X^3$$

dont un sel, le bromhydrate, serait $As \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^4H^4Br \end{matrix} \right\} H\,Br.$

Mais l'arsenic a donné des sels de tétréthylarsonium $(C^4H^5)^4AsI$, dans lesquels on peut supposer C^4H^5 remplacé par $C^4H^5O^2$ — C^4H^4Br,

soit $$As \left\{ \begin{matrix} (C^4H^5)^3 \\ (C^4H^4Br) \end{matrix} \right\}$$

Brométhylène-Triéthylarsonium.

qui, combiné à Br, donne $As(C^4H^5)^3(C^4H^4Br)Br$, c'est-à-dire du

Bromure de brométhylène-triéthylarsonium, rentrant dans la formule générale AsX^5.

D'autres arsines peuvent dériver de $(AsH^3)^2$:

soit $$AsH^3 + AsH^3 - H^2 = \begin{matrix} As \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. \\ As \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. \end{matrix} = AsH^2 - H^2As.$$

Les deux AsH^2 peuvent être réunis par un corps diatomique, soit l'éthylène C^4H^4, on aura alors

$$AsH^2 - C^4H^4 - AsH^2.$$

Si dans ce groupement As fonctionne comme pentavalent, nous aurons un corps de la formule As^2X^9.

On pourrait supposer de même une triarsine

$$\begin{matrix} As \left\{ H^2 \right. \\ \quad C^4H^4 \\ As \left\{ H \right. \\ \quad C^4H^4 \\ As \left\{ H^2 \right. \end{matrix} \quad \text{soit } As^3 \left\{ \begin{matrix} H^5 \\ (C^4H^4)^2. \end{matrix} \right.$$

Si As y fonctionne comme pentavalent, on arrive à un corps de formule As^3X^{13}.

L'étude de composés de ce genre a été faite par M. Hofmann, surtout pour les dérivés de l'azote. Il a obtenu la diéthylène triamine

$$Az^3 \left\{ \begin{matrix} H^5 \\ (C^4H^4)^2 \end{matrix} \right.$$

En vertu du même principe peuvent exister des tétrarsines :

$$\begin{matrix} As \left\{ H^2 \right. \\ \quad C^4H^4 \\ As \left\{ H \right. \\ \quad C^4H^4 \\ As \left\{ H \right. \\ \quad C^4H^4 \\ As \left\{ H^2 \right. \end{matrix} \quad \text{ou} \quad As^4 \left\{ \begin{matrix} H^6 \\ (C^4H^4)^3. \end{matrix} \right.$$

As, fonctionnant comme pentavalent, donnerait un produit de formule As^4X^{17}.

En un mot, à chaque nouvelle condensation correspond une capacité de saturation égale à la valeur trouvée pour l'arsine précédente plus 4, ou plus généralement

$$AsH^3 \text{ peut donner } AsX^5$$
$$xAsH^3 \text{ peut donner } As^xX^{5+4(x-1)}.$$

M. Hofmann a représenté, à propos des amines, les combinaisons possibles de

l'éthylène ou d'un radical diatomique quelconque par une formule tout à fait générale, applicable aux arsines éthyléniques

$$nR''Br^2 + 2nAzH^3 = \ldots$$
$$= (R''^nH^{2n+4}Az^{n+1})Br^{n+1} + (n+1)AzH^4Br.$$

Le terme $(R''^nH^{2n+4}Az^{n+1})Br^{n+1}$ correspond exactement à la formule $As^xX^{5+4(x-1)}$
Si l'on fait $n = 1$, on y trouve $Az^2X^9 = Az^2X^{5+4}$
Si l'on fait $n = 2$ on a $Az^{2+1}X^{13} = Az^{n+1}X^{5+4n}$
De même $As^xX^{5+4(x-1)}$ donne $As^3X^{5+4(3-1)} = As^3X^{5+8}$.

Ces quelques considérations générales suffisent pour préciser le mode de formation théorique de ces composés complexes, formation à étudier plus en détail à propos des dérivés de l'ammoniaque, l'étude des dérivés ammoniacaux étant plus avancée que celle des dérivés de l'arsenic.

Nous étudierons ici les dérivés arsenicaux et les dérivés mixtes arsammoniacaux ou dérivés de l'éthylène arsammonium.

MONARSINES.

BROMURE DE BROMÉTHYLÈNE TRIÉTHYLARSONIUM.

Formules
- Éq. $C^{16}H^{19}AsBr^2 = As \begin{cases} C^4H^4Br \\ (C^4H^5)^3 \end{cases} Br.$
- At. $C^8H^{19}AsBr^2 = [C^2H^4Br(C^2H^5)^3As]Br.$
  ou $(CH^2BrCH^2)As(C^2H^5)^3Br.$

Formation. — Ce bromure a été obtenu par M. Hofmann en chauffant pendant plusieurs heures, vers 50°, du bromure d'éthylène en grand excès avec de la triéthylarsine

$$(C^4H^5)^3As + C^4H^4Br^2 = (C^4H^5)^3C^4H^4Br^2As,$$

qu'il convient d'écrire $(C^4H^5)^3(C^4H^4Br)AsBr$, car le mode de groupement du brome est indiqué non seulement par les considérations générales, mais encore par l'action du chlorure d'argent. A l'ébullition, le chlore du chlorure d'argent ne remplace que la moitié du brome contenu dans le bromure de brométhylène triéthylarsonium.

La production de bromure de brométhylène triéthylarsonium est accompagnée de la formation d'une petite quantité de bromure d'éthylène triéthylarsonium.

Il faut avoir soin d'employer un excès de bromure d'éthylène pour éviter la formation d'éthylène hexéthyldiarsonium, $(C^4H^5)^3As(C^4H^4)As(C^4H^5)^3Br^2$.

La réaction terminée, on dissout le bromure formé dans l'eau, on évapore et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Corps cristallisable en dodécaèdres rhomboïdaux semblables à ceux du bromure de brométhylène triéthylphosphonium. Il est très soluble dans l'eau, très difficilement dans l'alcool froid, abondamment dans l'alcool bouillant, et d'autant plus soluble que l'alcool contient moins d'eau.

CHLOROPLATINATE DE BROMÉTHYLÈNE TRIÉTHYLARSONIUM.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Éq.} & [(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3AsCl]^2PtCl^4\\ \text{At.} & \left[As\begin{cases}C^2H^4Br\\(C^2H^5)^3\end{cases}Cl\right]^2PtCl^4\end{cases}$$

Par ébullition du bromure de brométhylène triéthylarsonium avec le chlorure d'argent on obtient du chlorure de brométhylène triéthylarsonium,

$$(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3AsCl.$$

On filtre et l'on ajoute du chlorure de platine.

Le chloroplatinate est en belles aiguilles à peine solubles dans l'eau, même à l'ébullition.

DIARSINES ÉTHYLÉNIQUES.

Les sels de diarsines éthyléniques rentreront dans la formule générale As^2X^9.

On connaît l'éthylène hexéthyldiarsonium.

DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE HEXÉTHYLDIARSONIUM

$$\text{Form.}\begin{cases}\text{Éq.} & (C^4H^5)^3(C^4H^4)(C^4H^5)^3As^2Br^2\\ \text{At.} = & \begin{cases}As\\As\end{cases}\begin{cases}(C^2H^5)^3\\C^2H^4.Br^2\\(C^2H^5)^3.\end{cases}\end{cases}$$

Obtenu par Hofmann en chauffant pendant 2 heures à 150° le bromure d'éthylène et la triéthylarsine, la triéthylarsine étant en excès. Ce bromure abandonne tout son brome à l'oxyde d'argent et se transforme en hydrate d'oxyde.

Hydrate d'oxyde d'éthylène hexéthyldiarsonium :

$$(C^4H^5)^3(C^4H^4)(C^4H^5)^3As^2O^2.H^2O^2;\ \text{atomiquement}\begin{cases}CH^4\\(C^2H^5)^6(OH)^2.\end{cases}$$

Formation : $(C^4H^5)^6(C^4H^4)As^2Br^2 + 2AgO.HO = 2AgBr + (C^4H^5)^6(C^4)H^4As^2O^2.H^2O^2.$

On fait bouillir ce bromure avec l'oxyde d'argent.

Base très alcaline, très facilement combinable aux acides. Les sels sont, règle générale, bien cristallisés.

Chlorure : Formation. $(C^4H^5)^6(C^4H^4)As^2O^2.H^2O^2 + 2HCl = 2H^2O^2$

$$+ (C^4H^5)^6(C^4H^4)As^2Cl^2.$$

Iodure, $(C^4H^5)^6(C^4H^4)As^2I^2$. Sel très bien cristallisé.

Chloroplatinate, $(C^4H^5)^6(C^4H^4)As^2Cl^2.PtCl^4$.

$$\text{En atom.} = As^2 \left\{ \begin{matrix} C^2H^4 \\ (C^2H^5)^6 \end{matrix} \right. Cl^2.PtCl^4.$$

Cette formule, aussi bien que les précédentes, montre que l'oxyde est diacide.

Précipité obtenu par addition de chlorure platinique ou chlorure.

Ce corps est jaune pâle, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique à chaud.

Cette dernière solution l'abandonne, cristallisé par refroidissement.

Chloraurate, $(C^4H^5)^6(C^4H^4)As^2Cl^2.2Au^2Cl^3$.

En atom. $= (C^2H^5)^6(C^2H^4)As^2Cl^2.2AuCl^3$.

Précipité jaune peu soluble dans l'eau, ne présentant que des traces de cristallisation.

DÉRIVÉS ARSENICAUX ET AMMONIACAUX.

Dans une diarsine éthylénique dérivant de $AsH^2 - C^4H^4 - H^2As$, on peut supposer l'hydrure d'arsenic, ou plutôt AsH^2, remplacé une fois par de l'ammoniaque, soit $AzH^2 - C^4H^4 - H^2As$. Le produit ainsi constitué, à la fois arsenical et azoté, donnera des sels qualifiés de *sels d'arsammonium*.

On pourrait supposer aussi des combinaisons semblables, étant soit arsenicale et phosphorée, soit phosphorées et azotées. L'étude de ces différentes bases sera faite à la suite de celle des phosphines.

M. Hofmann a obtenu les sels d'un composé azoté et arsenical éthylénique, l'*arsammonium éthylène triéthylique*, qui ne répond point réellement à la formule théorique que nous venons de poser.

La formule du bromure d'arsammonium éthylène triéthylique est

$$C^4H^4.(C^4H^5)^3As.AzH^3Br^2,$$

qu'on doit écrire

$$C^4H^{4\prime\prime} \left\{ \begin{matrix} (C^4H^5)^3As'' \\ H^3Az'' \end{matrix} \right\} Br^2$$

$$\text{Atomiquement } C^2H^{2\prime\prime} \left\{ \begin{matrix} (C^2H^5)^3As'' \\ H^3Az'' \end{matrix} \right\} Br^2$$

$$= C^2H^2 \left\langle \begin{matrix} (C^2H^5)^3As \diagdown Br \\ H^3Az \diagup Br \end{matrix} \right.$$

Bromure, $C^4H^{4\prime\prime} \left\{ \begin{matrix} C^4H^5As'' \\ H^3Az'' \end{matrix} \right\} Br^2$. Ce sel est obtenu par union directe de l'ammoniaque à la triéthylarsine. On chauffe environ 2 heures.

L'oxyde d'argent décompose ce sel et donne une base diacide, l'*hydrate d'oxyde d'arsammonium éthylène triéthylique* :

$$C^4H^4 \left\{ \begin{matrix} (C^4H^5)^3As \\ H^3Az \end{matrix} \right\} Br^2 + 2AgO.HO = 2AgBr + C^4H^4 \left\{ \begin{matrix} (C^4H^5)^3As \\ H^3Az \end{matrix} \right\} O^2H^2O$$

$$\text{Atomiquement} \quad C^2H^4 \left\{ \begin{matrix} (C^2H^5)^3As \\ H^3Az \end{matrix} \right\} ''2(OH).$$

Cet oxyde est un alcali énergique et stable.

Traité par l'acide chlorhydrique, il donne un chlorure qui se combine au chlorure de platine.

Le *chloroplatinate*, $[C^4H^4(C^4H^5)^3As.H^3Az]Cl^2.PtCl^4$ (Hofmann), précipite par addition de chlorure platinique au chlorure.

C'est un corps jaune, difficilement soluble dans l'eau même bouillante, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré à chaud et cristallisant par refroidissement de cette solution.

Le *chloraurate*, $[C^4H^4(C^4H^5)^3As.H^3Az]Cl^2 2Au^2Cl^3$. Ce sel se forme par addition de chlorure d'or au chlorure d'arsammonium éthylène triéthylique. Il est soluble comme le sel de platine dans l'acide chlorhydrique chaud, et se sépare par refroidissement en lamelle jaune d'or.

PROPYLARSINES.

En distillant un mélange de butyrate de chaux et d'acide arsénieux, Wœhler a obtenu un composé arsenical semblant appartenir à la série du cacodyle propylique.

M. Cahours, en 1873, a obtenu différentes combinaisons propyliques arsenicales.

En chauffant à 180°, environ pendant 24 heures, de l'éther propyliodhydrique avec de l'arsenic en poudre, la réaction suivante se produit :

$$4C^6H^7I + 2As = (C^6H^7)^4AsI.AsI^3.$$

Cette combinaison est l'*iodure d'arsenic et de tétrapropylarsonium.*

On obtient en effet, par la réaction de l'iodure de propyle sur l'arsenic, un liquide huileux, foncé, épais, qui par refroidissement se concrète en cristaux rougeâtres. Ces cristaux sont solubles dans l'alcool bouillant, et si avant de les dissoudre on a pris soin de les exprimer entre des doubles de papier, la solution alcoolique les abandonne par refroidissement à l'état de pureté. Ils répondent à la formule $(C^6H^7)^4AsI.AsI^3$.

Par action de la potasse bouillante, l'iodure d'arsenic et de tétrapropylarsonium est transformé en iodure de potassium, arsénite de potasse et iodure de tétrapropylarsonium. Ce dernier iodure se dépose huileux, et par refroidissement se solidifie. On sursature la potasse par le gaz carbonique et on reprend par l'alcool, dans lequel on obtient l'iodure cristallisé en prismes incolores. Il est combinable à l'iode et donne $(C^6H^7)^4AsI^3$, en cristaux bruns brillants.

L'iodure double étant distillé avec de la potasse fondante, il passe une huile à odeur très désagréable, la *tripropylarsine*, $(C^6H^7)^3As$.

En présence d'un éther iodhydrique la tripropylarsine donne un iodure d'arsénium :

$$(C^6H^7)^3As + C^4H^5I = \underbrace{C^4H^5(C^6H^7)^3AsI}_{\text{Iodure d'éthylétripropylarsonium.}}$$

$$(C^6H^7)^3As + C^6H^7I = \underbrace{(C^6H^7)^4AsI}_{\text{Iodure de tétrapropylarsonium.}}$$

Avec l'arséniure de zinc et l'éther propyliodhydrique, en tube scellé, il se forme un iodure de zinc et de tétrapropylarsonium $(C^6H^7)^4AsI.ZnI$.

Les arséniures alcalins donnent facilement des arsines propyliques, mais on obtient toujours un mélange qui semble contenir à la fois de la dipropylarsine $[(C^6H^7)^2As]^2$ (cacodyle propylique), de la tripropylarsine et de l'iodure de tétrapropylarsonium.

La tripropylarsine résulte encore de l'action du chlorure d'arsenic sur le zinc propyle en présence d'éther ; la réaction est très vive :

$$3[C^6H^7Zn]^2 + 2AsCl^3 = 2[(C^6H^7)^3As] + 3Zn^2Cl^2.$$

On met la tripropylarsine en liberté par action de la potasse.

ALLYLARSINES.

On connaît l'*iodure d'arsen-diméthyldiallylium*, $(C^6H^5)^2(C^2H^3)^2AsI$.

Cet iodure est formé en chauffant le propylène iodé avec le cacodyle ; il se produit en même temps de l'iodure de cacodyle.

Corps cristallisé, que l'oxyde d'argent transforme en *hydrate d'oxyde d'arsen-diméthyldiallylium* à réaction très alcaline :

$$(C^6H^5)^2(C^2H^3)^2AsI + AgOHO = AgI + (C^6H^5)^2(C^2H^3)^2AsO.HO.$$

Cet oxyde donne avec les acides des sels bien cristallisés.

BUTYLARSINES.

D'après Gibbes, en distillant parties égales de valérate de chaux et d'acide arsénieux, on obtient une huile jaunâtre à odeur alliacée et qui semble être un produit de la série du cacodyle-butylique.

AMYLARSINES.

L'*iodure d'arsen-diméthyldiisoamylium* est obtenu par action de l'iso-iodure d'amyle sur le cacodyle vers 180° (Cahours et Riche) :

$$[(C^2H^3)^2As]^2 + 2C^{10}H^{11}I = (C^2H^3)^2(C^{10}H^{11})^2AsI + (C^2H^3)^2AsI.$$

Il est en cristaux tabulaires minces.

Avec l'iodure, on peut facilement obtenir l'oxyde par la méthode générale et préparer ensuite les autres sels. M. Cahours a préparé le bromure $(C^2H^5)^2(C^{10}H^{11})^2AsBr$.

L'ensemble des propriétés des composés arsen-diméthyldiisoamylique rapproche ces corps des dérivés de l'arsen-méthylium.

RADICAUX AROMATIQUES.

PHÉNYLARSINES.

ARSINES MONOPHÉNYLIQUES.

ARSÉNO-BENZOL.

Formules { Équiv. . . . . $(C^{12}H^5As)^2$
{ Atom. . . . . $C^6H^5 - As = As - C^6H^5$.

L'arsénobenzol a été étudié par MM. Michaelis et Schulte.

Formation. — Obtenu en réduisant l'oxyde d'arsen-phényle $C^{12}H^5AsO^2$ en solution alcoolique par le zinc ou l'étain et l'acide chlorhydrique;

Ou, en réduisant par l'amalgame de sodium, et plutôt encore par l'acide phosphoreux :

$$2(C^{12}H^5AsO^2) + 2Zn^2 + 4HCl = 2Zn^2Cl^2 + 2H^2O^2 + C^{12}H^5As,C^{12}H^5As.$$
$$2(C^{12}H^5AsO^2) + 2Na^2 + 8HO = 2(Na^2O^2,H^2O^2) + 2H^2O^2 + C^{12}H^5As - C^{12}H^5As.$$

Préparation. — La préparation étant faite avec l'acide phosphoreux, on ajoute cet acide cristallisé à une solution alcoolique concentrée d'oxyde d'arsénophényle. En chauffant, on constate la production de cristaux aiguillés qui remplissent toute la solution.

Il suffit de les laver à l'alcool chaud pour avoir de l'arsen-benzol pur.

Propriétés. — L'arsenbenzol est insoluble dans l'eau et dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool, soluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Soluble dans le xylène à chaud, il s'en sépare cristallisé par refroidissement; on n'obtient ensuite par évaporation de la solution que des produits résineux.

Il fond à 196°; en chauffant plus, il donne de la triphénylarsine et de l'arsenic.

Le chlore donne du ***chlorure d'arsen-phényle :***

$$C^{12}H^5As,AsC^{12}H^5 + 2Cl^4 = 2C^{12}H^5AsCl^4,$$

Par action de l'acide phosphoreux sur l'iodure d'arsen-phényle en solution alcoolique chaude, on obtient de l'*iodarséno-benzol* $C^{12}H^5As,AsC^{12}H^5,I^2$, en atomes $C^6H^5 — As — As — C^{12}H^5$, en cristaux jaunes brillants.

$$\begin{array}{cc} | & | \\ I & I \end{array}$$

Ce corps est très instable et déliquescent.

En opérant sur l'oxyde d'arsénaphtyle comme sur l'oxyde d'arsen-phényle, on a l'*arsénaphtaline* $(C^{20}H^7As)^2 = C^{20}H^7As = AsC^{20}H^7$.

CHLORURE D'ARSEN-MONOPHÉNYLE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^{12}H^5)AsCl^2$.
Atom. . . . . $(C^6H^5)AsCl^2$.

Formation. — 1° On traite le mercure phényle par le chlorure d'arsenic. La réaction a déjà lieu à la température ordinaire et est entièrement terminée après un chauffage d'une heure au réfrigérant ascendant (Fittig).

2° On fait bouillir pendant 40 heures, dans l'appareil qui sert à préparer le chlorure de phosphényle, un litre de chlorure d'arsenic avec un demi-litre de benzine, puis on soumet le mélange à la distillation fractionnée.

Il résulte de cette action un corps distillant de 240 à 260°, se transformant à froid en cristaux imprégnés d'un liquide huileux.

L'odeur du produit distillé est irritante; il détermine sur la peau une vésication énergique.

La partie solide est du diphényle, l'autre est du chlorure d'arsen-monophényle.

Propriétés. — Ce dernier corps est un liquide lourd, incolore, bouillant à 252°-255° (Fittig); d'après MM. W. La Coste et Michaelis, il n'a pu être isolé à l'état de pureté, mais son existence est nettement démontrée par l'étude des dérivés qu'on en retire. Ainsi, le chlore en présence d'eau forme de l'*acide monophényl-arsinique* $(C^{12}H^5)AsH^2O^6$, qui se ramollit à 158°, sans fondre complètement, et se transforme en anhydride infusible, puis se décompose si l'on chauffe davantage.

Si l'on fait agir sur ce chlorure le chlore sec, il donne du *tétrachlorure d'arsen-phényle*, $(C^{12}H^5)AsCl^4$, liquide jaune rouge que l'eau transforme en acide chlorhydrique et en acide phénylarsinique. Aux propriétés du chlorure d'arsen-phényle ajoutons encore les suivantes : Il n'est pas attaqué par l'eau même bouillante, il se dissout dans les alcalis et est précipité inaltéré de cette solution par addition d'acide chlorhydrique.

Oxychlorure d'arsen-monophényle, $(C^{12}H^5)AsO^2Cl^2$. Il résulte de l'action du chlore sur l'oxyde, les deux corps se combinant avec élévation de température.

Sel cristallin, blanc, fusible vers 100°, et décomposé par l'eau en acide phénylarsinique.

La chaleur le transforme, à 120°, en oxychlorure d'arsenic AsO^2Cl et chlorobenzine.

Bromure d'arsen-phényle, $(C^{12}H^5)AsBr^2$. Liquide incolore, bouillant à 285°. Il se prépare en traitant l'oxyde par l'acide bromhydrique. Densité $= 2,098$ à 15°.

Il existe un oxybromure, comparable à l'oxychlorure.

ACIDE PHÉNYLARSINIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^{12}H^5)AsH^2O^6$
{ Atom. . . . . $(C^6H^5)AsO(OH)^2$.

Cet acide, dont on vient d'indiquer les conditions de formation, est très stable, car il n'est ni oxydé, ni réduit, soit par l'acide chromique, soit par le zinc, les solutions étant acides ou alcalines.

Les *sels alcalins* sont très solubles et incristallisables; le *sel ammoniacal* cristallise et perd de l'ammoniaque à l'air. La formule de ces sels est $(C^{12}H^5)AsHMO^6$.

Le *sel de calcium* est peu soluble et précipite en lamelles nacrées, grasses au toucher.

Celui de *baryum*, moins soluble à chaud qu'à froid, est obtenu par évaporation de sa solution en cristaux radiés anhydres.

Les sels des métaux proprement dits donnent des précipités non cristallisés.

L'*oxyde de phénylarsine*, $(C^{12}H^5)AsO^2$, a aussi été obtenu. Il se forme lorsqu'on ajoute du carbonate de soude à du chlorure d'arsen-monophényle en présence d'eau bouillante.

Il est insoluble dans l'eau, cristallisable dans l'alcool bouillant, soluble dans la soude, d'où on peut le séparer de nouveau par addition d'une quantité suffisante d'acide.

Chauffé, au delà de son point de fusion, il se dédouble en acide arsénieux et en un corps qui semble être de la *triphénylarsine*.

PHÉNYLDIÉTHYLARSINE.

Formules { Équiv. . . . . $(C^{12}H^5)(C^4H^5)^2As$
{ Atom. . . . . $(C^6H^5)(C^2H^5)^2As$.

Formation. — On fait réagir le chlorure d'arsen-phényle sur le zinc éthyle :

$$(C^{12}H^5)AsCl^2 + (C^4H^5)^2Zn^2 = Zn^2Cl^2 + (C^{12}H^5)(C^4H^5)^2As.$$

On traite ensuite par la potasse.

Propriétés. — C'est un liquide très réfringent, bouillant à 240°.

Le chlore le transforme en un produit saturé, le *chlorure de phényldiéthylarsine*, $(C^{12}H^5)(C^4H^5)^2AsCl^2$. M. Michaelis l'a combiné à l'éther éthyliodhydrique, ce qui donne de l'iodure de phényltriéthylarsonium, $(C^{12}H^5)(C^4H^5)^3AsI$, facilement soluble dans l'eau et cristallisable.

IODURE DE PHÉNYLTRIÉTHYLARSONIUM.

Formules { Équiv. . . . . $(C^{12}H^5)As(C^4H^5)^3I$
Atom . . . . . $(C^6H^5)As(C^2H^5)^3I$.

Le chlorure d'arsen-monophényle rentre dans le type AsX^3, tandis que le composé complexe $(C^{12}H^5)As(C^4H^5)^3I$, composé monophénylique, rentre dans le type AsX^5.

Formation. — L'iodure de phényltriéthylarsonium est obtenu facilement en traitant le zinc éthyle par le chlorure d'arsen-monophényle dissous dans la benzine, puis en chauffant avec de l'éther éthyliodhydrique :

$$(C^{12}H^5)AsCl^2 + (C^4H^5Zn)^2 = Zn^2Cl^2 + \underbrace{(C^{12}H^5)(C^4H^5)^2As}_{\text{Phényldiéthylarsine}}.$$

$$\underbrace{(C^{12}H^5)(C^4H^5)^2As + C^4H^5I = (C^{12}H^5)(C^4H^5)^3AsI}_{\text{Iodure de phényltriéthylarsonium}}.$$

La phényldiéthylarsine est séparée par la potasse des produits de la réaction avant de faire agir l'éther iodhydrique.

Propriétés. — Ce corps fond à 112°-113°; une température plus élevée le décompose; mais si l'on chauffe dans un courant de gaz carbonique, il se dédouble en éther iodhydrique et en phényldiéthylarsine :

$$(C^{12}H^5)(C^4H^5)^3AsI = C^4H^5I + (C^{12}H^5)(C^4H^5)^2As.$$

C'est là un fait qui montre l'analogie qui existe entre les radicaux de formule AsX^3, AsX^5 et les acides AsO^3, AsO^5, l'acide arsénique, sous l'influence d'une chaleur élevée, abandonnant O^2 pour revenir à l'état de AsO^3; les termes en AsX^3 représentant l'état d'équilibre le plus stable pour les composés arsenicaux.

Le chlorure d'argent, en vertu d'une réaction générale, s'empare de l'iode et transforme l'iodure de phényltriéthylarsonium en chlorure, mais la transformation est incomplète.

On peut cependant obtenir le chlorure exempt d'iodure en faisant agir sur ce dernier non le chlorure d'argent mais son oxyde vers 110°. On neutralise ensuite l'hydrate de phényltriéthylarsonium par l'acide chlorhydrique :

$$(C^{12}H^5)(C^4H^5)^3AsI + AgO.HO = (C^{12}H^5)(C^4H^5)^3AsOHO + AgI,$$
$$(C^{12}H^5)(C^4H^5)^3AsOHO + HCl = (C^{12}H^5)(C^4H^5)^3AsCl + H^2O^2.$$

Lorsqu'on ne neutralise point la liqueur qui contient l'*oxyde de phényltriéthylarsonium* on obtient cette base par évaporation du dissolvant sous forme d'un liquide sirupeux très alcalin.

Le *chlorure de phényltriéthylarsonium* est très soluble. Il est incristallisable.

Le *chloroplatinate*, $[(C^{12}H^5)(C^4H^5)^3AsCl]^2PtCl^4$, est jaune d'or; il précipite en cristaux lamellaires, solubles dans l'eau bouillante.

ARSINES DIPHÉNYLIQUES.

CHLORURE D'ARSEN-DIPHÉNYLE.

Formules { Équiv. $(C^{12}H^5)^2AsCl$
Atom. $(C^6H^5)^2AsCl$.

Syn. : Chlorure de phénylcacodyle.

Formation. — Le chlorure d'arsen-diphényle se produit lorsqu'on traite le mercure diphényle par le chlorure d'arsenic. Il se forme en petite quantité dans la préparation du chlorure d'arsen-monophényle :

$$(C^{12}H^5Hg)^2 + AsCl^3 = (C^{12}H^5)^2AsCl + Hg^2Cl^2.$$

Préparation. — Pour l'obtenir en abondance, on chauffe rapidement à 270°, dans un appareil de reflux, du mercure phényle avec 3 fois son poids de chlorure d'arsenic.

Il est important de chauffer rapidement au-dessus de 254°, point d'ébullition du chlorure d'arsen-monophényle, pour éviter la production de triphénylarsine.

Propriétés. — Ce chlorure est un liquide jaunâtre distillant à 333°, dans un courant de gaz carbonique (Lacoste et Michaelis). Son odeur est faible. La densité à 15° = 1,42231.

Il n'est pas décomposé par l'eau. Il se combine au chlore pour former un trichlorure.

TRICHLORURE D'ARSEN-DIPHÉNYLE.

Formules. { Équiv. $(C^{12}H^5)^2AsCl^3$
Atom. $(C^6H^5)^2AsCl^3$.

Ce chlorure résulte de l'action du chlore sec sur le protochlorure.

C'est un produit jaunâtre et solide, soluble dans la benzine, qui par évaporation l'abandonne en cristaux tabulaires incolores.

Ils sont fusibles à 174° (Fittig) et décomposables par l'eau chaude en acide chlorhydrique et *acide diphénylarsénique* ou *phénylcacodylique*. Cet acide répond à la formule suivante :

Éq. $(C^{12}H^5)^2AsHO^4$
At. $(C^6H^5)^2AsO.OH$.

CHLOROBROMURE D'ARSEN-DIPHÉNYLE.

Formules. { Équiv. $(C^{12}H^5)^2AsCl.Br^2$
Atom. $(C^6H^5)^2AsClBr^2$.

Formation. — Se forme en vertu des mêmes réactions que le trichlorure.

Propriétés. — C'est un produit poisseux, ne se dissolvant que lentement dans la benzine bouillante en se décomposant partiellement. La benzine abandonne par refroidissement des masses cristallines jaunâtres, dont les analyses n'ont pas donné de résultats permettant de tirer une conclusion quelconque.

BROMURE D'ARSEN-DIPHÉNYLE.

Formules. { Équiv. $(C^{12}H^5)^2AsBr$
Atom. $(C^6H^5)^2AsBr$.

L'oxyde d'arsen-diphényle, traité par l'acide bromhydrique très concentré, est transformé en bromure :

$$[(C^{12}H^5)^2As]^2O^2 + 2HBr = H^2O^2 + 2(C^{12}H^5)^2AsBr.$$

C'est un liquide épais, bouillant vers 356°, en se décomposant.

DÉRIVÉS OXYGÉNÉS.

OXYDE D'ARSEN-DIPHÉNYLE.

Formules. { Équiv. $[(C^{12}H^5)^2As]^2O^2$
Atom. $[(C^6H^5)^2As]^2O$.

Formation. — L'oxyde d'arsen-diphényle se produit en traitant le chlorure par la potasse alcoolique :

$$2[(C^{12}H^5)^2AsCl] + 2KHO^2 = 2KCl + [(C^{12}H^5)^2As]^2O^2 + H^2O^2.$$

La solution alcoolique laisse par évaporation un résidu amorphe, blanc, qui, repris par l'éther, y cristallise en masses mamelonnées fusibles à 91°-92°.

Le chlore sec agissant sur l'oxyde s'y combine et donne de l'*oxychlorure d'arsen-diphényle* :

$$[(C^{12}H^5)^2As]^2O^2 + Cl^2 = \underbrace{[(C^{12}H^5)^2AsCl^2]^2O^2}_{\text{Oxychlorure d'arsen-diphényle}}.$$

C'est une poudre blanche fusible à 117°.

L'eau le transforme en acide diphénylarsénique.

ACIDE DIPHÉNYLARSINIQUE.

Form. { Éq. $(C^{12}H^5)^2AsHO^4$
At. $(C^6H^5)^2AsO.OH$.

Formation. — 1° Faire agir l'eau chaude sur le trichlorure d'arsen-diphényle.
2° Faire agir l'eau sur l'oxychlorure d'arsen-diphényle :

$$(C^{12}H^5)^2AsCl^3 + 2H^2O^2 = (C^{12}H^5)^2AsHO^4 + 3HCl$$
$$[(C^{12}H^5)^2AsCl^2]^2O^2 + 3H^2O^2 = 2[(C^{12}H^5)^2AsHO^4] + 4HCl.$$

Propriétés. — Cet acide est monobasique, cristallisé en aiguilles incolores peu solubles dans l'eau et fusibles à 174° (Fittig).

Les sels alcalins et alcalinoterreux sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel ammoniacal est instable.

Le sel de plomb est obtenu en petits cristaux soyeux en laissant refroidir sa solution aqueuse.

DIPHÉNYLÉTHYLARSINE.

Form. { Éq. $(C^{12}H^5)^2(C^4H^5)As$
At. $(C^6H^5)^2(C^2H^5)As$.

Lorsqu'à une solution benzinique de chlorure d'arsen-diphényle on ajoute du zinc éthyle goutte à goutte, il se forme de la diphényléthylarsine :

$$2[(C^{12}H^5)^2AsCl] + [C^4H^5Zn]^2 = Zn^2Cl^2 + 2[(C^{12}H^5)^2(C^4H^5)As].$$

On volatilise la benzine, on ajoute un peu de potasse pour avoir toute la base en liberté et on distille dans le gaz carbonique.

Ce produit est liquide, incolore, doué d'une odeur de fruit agréable, et bout à 305°.

Il se combine au chlore pour donner un dichlorure $(C^{12}H^5)^2(C^4H^5)AsCl^2$, cristallisable dans la benzine en longues aiguilles incolores.

L'eau dissout ces cristaux en décomposant le chlorure.

La diphényléthylarsine est susceptible de fixer soit 2 équivalents d'autres corps que le chlore, soit un corps composé pouvant être considéré comme formé d'un radical monovalent et d'un élément simple. Le produit formé sera alors de la formule AsX^5; tel est l'iodure de diphényldiéthylarsonium.

Iodure de diphényldiéthylarsonium { Éq. $(C^{12}H^5)^2(C^4H^5)^2AsI$ / At. $(C^6H^5)^2(C^2H^5)^2AsI$.

Cet iodure est formé par simple phénomène d'addition quand on chauffe, à 100°, l'éther éthyliodhydrique et la diphényléthylarsine :

$$(C^{12}H^5)^2(C^4H^5)As + C^4H^5I = (C^{12}H^5)^2(C^4H^5)^2AsI.$$

Ce sel est soluble dans l'alcool, soluble dans l'eau bouillante, dans laquelle il cristallise par refroidissement en cristaux aiguillés blancs, fusibles à 184°.

Le *chlorure*, $(C^{12}H^5)^2(C^4H^5)^2AsCl$, est incristallisable.

Le *chloroplatinate*, $[(C^{12}H^5)^2(C^4H^5)^2AsCl]^2PtCl^4$, est peu soluble dans l'eau.

Au moment même de sa formation et de sa précipitation il est amorphe, et il devient ensuite cristallin.

ARSINES TRIPHÉNYLIQUES.

TRIPHÉNYLARSINE.

Form. { Éq. $(C^{12}H^5)^3As$ / At. $(C^6H^5)^3As$.

Formation. — 1° Lorsque dans la préparation du chlorure d'arsen-diphényle on n'a pas pris soin de chauffer rapidement au-dessus de 254°, il se forme beaucoup de triphénylarsine.

2° Elle se forme abondamment en chauffant l'oxyde d'arsen-monophényle à 180°-200° :

$$3[(C^{12}H^5)AsO^2] = 2AsO^3 + (C^{12}H^5)^3As.$$

Propriétés. — La triphénylarsine est solide, cristallise en grandes tables rhombes, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'éther et dans la benzine.

Elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide iodhydrique concentrés.

Elle fond à 58°-59°, distille dans un courant de gaz carbonique au delà du point d'ébullition du mercure.

A 100°, elle ne se combine pas à l'éther iodhydrique. La triphénylarsine se combine au sublimé. Le produit obtenu est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool :

$$(C^{12}H^5)^3As + 2HgCl = (C^{12}H^5)^3As.Hg^2Cl^2.$$

La potasse alcoolique froide dédouble simplement cette combinaison, tandis que la potasse aqueuse et concentrée en sépare du mercure métallique et forme de l'*hydrate de triphénylarsine* qui reste en solution :

$$(C^{12}H^5)^3As.Hg^2Cl^2 + 2KHO^2 = 2KCl + \underbrace{(C^{12}H^5)^3AsO^2.H^2O^2}_{\text{Hydrate de triphénylarsine.}} + Hg^2.$$

CHLORURE DE TRIPHÉNYLARSINE.

Formules. { Éq. $(C^{12}H^5)^3AsCl^2$
At. $(C^6H^5)^3AsCl^2$.

Formation. — Ce chlorure est produit par l'action du chlore sec sur la triphénylarsine. La combinaison s'accompagne d'une élévation de température :

$$(C^{12}H^5)^3As + Cl^2 = (C^{12}H^5)^3AsCl^2.$$

Propriétés. — C'est une poudre blanche, qui, dissoute dans la benzine bouillante, cristallise en tables incolores.

Ces cristaux fondent à 171°. En tube scellé ils se dédoublent à 280° en chlorure de phényle et chlorure d'arsen-diphényle :

$$(C^{12}H^5)^3AsCl^2 = (C^{12}H^5)^2AsCl + C^{12}H^5Cl.$$

L'ébullition avec l'eau le transforme en hydrate d'oxyde de triphénylarsine ; la décomposition est plus complète avec l'eau chaude additionnée d'ammoniaque :

$$(C^{12}H^5)^3AsCl^2 + 2(AzH^4O.HO) = 2AzH^4Cl. + (C^{12}H^5)^3AsO^2.H^2O^2.$$

Cet hydrate cristallise dans l'eau soit en aiguilles incolores, soit en cristaux tabulaires qui semblent être du système rhombique, et qui sont fusibles à 108°.

Par perte d'eau cet hydrate d'oxyde se transforme en oxyde à 105°-110°. L'*oxyde d'arsentriphényle* $(C^{12}H^5)^3AsO^2$ fond à 189°.

CRÉSYLARSINES.

Plusieurs composés crésyliques arséniés ont été préparés.

MM. W. La Coste et Michaelis ont obtenu les 2 chlorures d'arsen-monocrésyle (variétés ortho et para), les oxydes et les acides correspondants. Au cours de ces recherches ils ont réussi à préparer de la tricrésylarsine.

COMPOSÉS MONOCRÉSYLIQUES.

DÉRIVÉS CHLORÉS.

CHLORURE D'ARSEN-MONOORTHOCRÉSYLE.

Form. $\begin{cases} \text{Éq. } (C^{14}H^7)AsCl^2 \\ \text{At. } (C^7H^7)AsCl^2 = C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \; (^1) \\ AsCl_2 \; (^2) \end{cases} \end{cases}$

Formation. — Ce chlorure est formé en faisant bouillir du mercure dicrésyle (ortho), fusible à 107°, avec du chlorure d'arsenic en excès :

$$(C^{14}H^7)^2Hg^2 + 2AsCl^3 = Hg^2Cl^2 + 2[(C^{14}H^7)AsCl^2].$$

Propriétés. — Il est liquide, incolore, peu odorant. Il reste liquide au-dessous de zéro, bout à 264°-265°, et peut être distillé dans un courant de gaz carbonique.

Il absorbe le chlore sec :

$$(C^{14}H^7)AsCl^2 + Cl^2 = (C^{14}H^7)AsCl^4.$$

Le *tétrachlorure* est solide, de consistance de miel, et décompose vivement l'eau en donnant de l'acide monoorthocrésylarsinique.

CHLORURE D'ARSEN-MONOPARACRÉSYLE.

Form. $\begin{cases} \text{Éq. } (C^{14}H^7)AsCl^2 \\ \text{At. } (C^7H^7)AsCl^2 = C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \; (^1) \\ AsCl_2 \; (^4) \end{cases} \end{cases}$

Formation. — Formé comme le chlorure isomère, en remplaçant le mercure orthocrésyle par du mercure paracrésyle, fusible à 235°.

Propriétés. — C'est un corps solide, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il est en cristaux tabulaires fusibles à 31°; il distille à 267°, dans un courant de gaz carbonique.

Le chlore sec le transforme en tétrachlorure (para) qui, par refroidissement, cristallise.

L'eau le transforme en acide monoparacrésylarsinique.

Les deux variétés de chlorures donnent deux variétés d'oxydes par ébullition avec le carbonate de soude.

DÉRIVÉS OXYGÉNÉS.

Oxyde d'arsen-monoorthocrésyle { Éq. $(C^{14}H^7)AsO^2$; At. $(C^6H^4)(CH^3)_4As_2 = O$.

La formation est représentée par la formule suivante :

$$(C^{14}H^7)AsCl^2 + Na^2O^2.C^2O^4 = 2NaCl + (C^{14}H^7)AsO^2 + C^2O^4.$$

Propriétés. — Il est constitué par une poudre blanche, insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'éther, et soluble dans l'alcool à chaud.

Chauffé, il se transforme en un liquide visqueux qui ne redevient que très lentement solide en refroidissant.

Il commence à fondre à 145°. A plus haute température, il se dédouble en acide arsénieux et tricrésylarsine :

$$5[(C^{14}H^7)AsO^2] = 2AsO^5 + (C^{14}H^7)^3As.$$

Oxyde d'arsen-monoparacrésyle { Éq. $(C^{14}H^7)AsO^2$; At. $(C^6H^4)(CH^3)_4As_4 = O$.

La préparation est la même que celle de son isomère, il suffit de partir du chlorure-para.

Les propriétés sont les mêmes.

Il fond à 156°; en chauffant davantage il donne de la paratricrésylarsine.

Acides monocrésylarsiniques $(C^{14}H^7)AsH^2O^6$.

Acide monoorthocrésylarsinique. — Cet acide résulte de l'action de l'eau sur le tétrachlorure-ortho.

Il est soluble dans l'eau bouillante; l'addition d'acide chlorhydrique augmente sa solubilité.

On l'obtient en cristaux incolores par évaporation de sa solution alcoolique.

Cristallisé dans l'eau, il est en cristaux aiguillés qui commencent à fondre à 152°, et dont la fusion n'est complète qu'à 159°-160°.

Le sel d'argent est amorphe et a la formule $(C^{14}H^7)AsAg^2O^6$.

Acide monoparacrésylarsinique. — Les propriétés de cet acide sont les mêmes que celles de l'acide ortho. Il est différencié surtout en ce qu'il est infusible sans décomposition ; il fond vers 300°, en se décomposant.

Son sel d'argent, $(C^{14}H^7)AsAg^2O^6$, est amorphe et devient cristallin en présence d'alcool bouillant.

COMPOSÉS TRICRÉSYLIQUES.

TRICRÉSYLARSINES.

$(C^{14}H^7)^3As$.

Orthotricrésylarsine.

Les conditions de production de l'orthotricrésylarsine ont été indiquées à propos de l'oxyde d'arsen-monoorthocrésyle. Cette triarsine est mal caractérisée. C'est une masse jaune, molle et résineuse.

Paratricrésylarsine.

Obtenue en partant de l'oxyde para.

Elle cristallise en fins cristaux lamellaires, fusibles à 129°-130°.

COMPOSÉS NAPHTYLIQUES.

On obtient les composés naphtyliques en appliquant au mercure naphtyle les réactions qui ont donné les dérivés phényliques avec le mercure phényle.

Avec l'oxyde d'arsen-naphtyle, par action des réducteurs, soit le zinc et l'acide chlorhydrique, soit le sodium et l'eau, soit l'acide phosphoreux, on prépare l'arséno-naphtol $(C^{20}H^7)As = As(C^{20}H^7)$ ou $(C^{20}H^7As)^2$.

III

Radicaux dérivés du phosphore. Phosphines.

HISTORIQUE.

Les premières études faites sur les phosphines datent de 1846, elles ont été entreprises par M. Paul Thenard. Il trouva qu'en faisant passer du chlorhydrate de méthylène sur du phosphure de calcium en grand excès, à une température comprise entre 180° et 300°, on obtient divers composés dont trois liquides et deux solides. M. Thenard fit les remarques suivantes sur le composé le plus volatil :

1° Il a une odeur forte et désagréable, rappelant celle de l'ammoniaque.

2° Il jouit de propriétés alcalines très prononcées, et donne des sels neutres avec les acides.

3° Ce même alcali distille sans se décomposer ; exposé à l'air, il absorbe l'oxy-

gène en produisant une faible lueur et en donnant un acide particulier. Cette oxydation se fait à froid avec l'oxyde de mercure ; ce dernier est réduit, il y a élévation de température, et en même temps l'acide formé se sublime à l'état de pureté en belles aiguilles blanches.

4° Les sels de cet alcali sont décomposés par la potasse, la soude et la chaux, et l'alcali est mis en liberté.

L'analyse de ces composés fit admettre à l'auteur la formule C^6H^9Ph.

L'un des deux autres produits liquides s'enflamme spontanément à l'air, a une odeur infecte analogue à celle du cacodyle, une couleur jaunâtre et une consistance visqueuse.

S'il est conservé dans un flacon mal fermé, il s'oxyde lentement et donne un composé acide très bien cristallisé.

Il bout vers 250°, est insoluble dans l'eau et dans les acides, si ce n'est dans l'acide chlorhydrique concentré.

Il forme avec ce dernier, d'abord un monochlorhydrate solide cristallisé, puis un bichlorhydrate.

Le monochlorhydrate est soluble sans se décomposer dans l'eau froide. Mais si on le traite par l'eau bouillante, il se décompose rapidement, et l'on constate parmi les produits de cette décomposition la présence de l'acide qui résulte de l'oxydation de l'alcali $3C^2H^3.PH^3$, et d'un gaz de formule $PH^3C^2H^2$.

Le troisième des alcalis liquides et les composés solides furent l'objet de moins longues recherches de la part de P. Thenard. Voici comment il résuma son travail.

« Il me paraît démontré :

1° Que le phosphore se combine avec le carbone et l'hydrogène en plusieurs proportions ;

2° Que les trois phosphures d'hydrogène connus aujourd'hui s'unissent, savoir :

Le phosphure solide	P^2H	avec 1	Éq. de	méthylène
»	liquide PH^2	2	»	»
»	gazeux PH^3	3	»	»

c'est-à-dire avec autant d'équivalents de méthylène qu'il y a d'hydrogène dans les phosphures eux-mêmes ;

3° Que le premier de ces trois nouveaux composés est solide, jaune, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, inerte en quelque sorte, du moins à la température ordinaire ; que le second est liquide, extrêmement infect, spontanément inflammable et susceptible de former un nouvel acide lorsqu'on l'expose peu à peu à l'oxygène ; que le troisième est alcalin, non inflammable, et capable comme le précédent d'absorber le gaz oxygène en donnant lieu à un acide tout différent ;

4° Que le composé spontanément inflammable peut se transformer dans les deux autres sous l'influence d'un grand excès d'acide, mais qu'à l'état de monochlorhydrate, il se décompose par l'action de l'eau et de la chaleur, en produisant un nouveau gaz $C^2H^2PH^3$;

5° Enfin, que ce même composé est l'analogue du cacodyle et fortifie par cette analogie les rapports naturels qui existent entre l'arsenic et le phosphore. »

A la suite de ces conclusions, Thenard émet l'idée que les autres carbures com-

binés à l'acide chlorhydrique doivent donner des produits assimilables par leurs propriétés à ceux qu'il a décrits à propos du méthylène ; il va même plus loin, et fait prévoir la formation de combinaisons azotées et arséniées analogues.

Ce n'est que 10 plus tard que l'étude de ces composés fut reprise par Cahours et Hofmann. Dans un mémoire présenté en 1857 à l'Académie des sciences, ils firent connaître de nouvelles combinaisons organiques phosphorées et introduisirent pour la première fois dans la science le mot de *phosphine*.

La découverte des ammoniaques composées, faite quelques années auparavant par M. Wurtz, avait attiré l'attention sur ce sujet et amené de nouveaux travaux.

La production des anines avait démontré que l'ammoniaque peut se combiner à une, deux ou trois molécules alcooliques; on connaissait la triéthylstilbine et la triéthylarsine, il restait donc à voir comment le phosphore se comporterait dans les mêmes conditions.

La découverte des bases organiques dérivant non plus de l'ammoniaque, mais de l'hydrate d'oxyde d'ammonium, AzH^4O,HO, suivie bientôt de celle de composés antimoniés et arséniés analogues, faisait prévoir la formation de produits phosphorés semblables. C'est dans ces conditions que Cahours et Hofmann entreprirent leurs recherches.

Les méthodes qu'ils employèrent furent d'abord celle de Thenard, mais bientôt ils l'abandonnèrent et firent agir le phosphure de sodium sur l'iodure de méthylène, liquide dont l'emploi était plus facile que celui du chlorure.

Ils obtinrent ainsi la diméthylphosphine, la triméthylphosphine, et enfin l'iodure du tétraméthylphosphonium.

Mais ce mode de préparation est très incertain, il n'est pas non plus sans danger; c'est alors que profitant des observations récentes de Frankland, ils firent agir le trichlorure de phosphore sur les radicaux organo-métalliques; ils obtinrent ainsi des phosphines éthyliques et méthyliques tertiaires.

Les équations suivantes rendent compte de la réaction :

$$PCl^3 + (ZnC^2H^3)^3 = 3ZnCl + (C^2H^3)^3P$$
$$PCl^3 + (ZnC^4H^5)^3 = 3ZnCl + (C^4H^5)^3P.$$

Les phosphines obtenues sont séparées par distillation avec une lessive alcaline.

Les procédés qui viennent d'être indiqués permettent de préparer des phosphines tertiaires et des phosphoniums quaternaires.

Des recherches furent entreprises dans le but d'obtenir les phosphines primaires et secondaires. Weltzien chercha à utiliser le phosphure de cuivre PCu^3 et les éthers méthyl et éthyl-iodhydriques; il n'obtint aucun résultat.

Ce fut seulement en 1871 que A. V. Hofmann indiqua des procédés pour préparer ces corps. Tout d'abord il essaya l'action de l'iodure d'éthyle sur l'iodure de phosphonium, puis l'action de l'alcool sur l'iodure de phosphonium; il n'obtint que des phosphines tertiaires et des phosphines de la quatrième espèce. Ensuite, il fit agir l'iodure de phosphonium sur l'éther éthyl-iodhydrique en présence d'un oxyde métallique, l'oxyde de zinc; il obtint comme produit de la réaction des phosphines primaires et secondaires combinées à l'oxyde de zinc.

Voici les équations qui rendent compte du phénomène :

$$2C^2H^3I + 2PH^4I + 2ZnO = 2ZnI + H^2O^2 + 2(HI.PH^2C^2H^3)$$
$$2C^2H^3I + PH^4I + 2ZnO = 2ZnI + H^2O^2 + HI.PH^3(C^2H^3)^2.$$

La séparation de ces deux bases se fait bien plus facilement que celle des composés azotés analogues; il suffit de traiter le mélange des iodures par l'eau : les sels d'éthylphosphine étant peu stables, il y a décomposition et la base est mise en liberté.

On effectue ensuite la décomposition de l'iodure double de diméthylphosphine et de zinc avec un alcali.

Les phosphines de la série grasse obtenues, Hofmann continua ses investigations. Dans la série aromatique, il obtint ainsi les phosphines correspondant à la benzylamine et à la dibenzylamine.

Ce n'est que dans ces derniers temps que Michaelis, W. Kelbe et Kœhler préparèrent les phosphines dérivées des phénols.

MÉTHYLPHOSPHINES.

COMPOSÉS MONOMÉTHYLIQUES.

MONOMÉTHYLPHOSPHINE.

Formules. Équiv. . $PH^2(C^2H^3)$; Atom. . $P\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ H^2 \end{matrix}\right.$

Ce corps a été découvert par Hofmann en 1871.

Formation. — On traite l'iodure de phosphonium par l'éther méthyliodhydrique en présence de l'oxyde de zinc.

Préparation. — Elle s'effectue en chauffant dans un tube scellé deux molécules d'iodure de phosphonium avec deux molécules d'iodure de méthyle et deux équivalents d'oxyde de zinc :

$$2C^2H^3I + 2PH^4I + 2ZnO = 2ZnI + 2PH^2(C^2H^3).HI + H^2O^2.$$

On place dans un tube, long de 150 centimètres environ, d'abord l'iodure de phosphonium, puis l'oxyde de zinc que l'on comprime un peu, enfin l'éther méthyliodhydrique ; on ferme rapidement avant que ce dernier ne soit arrivé au contact de l'iodure de phosphonium.

Le poids de toutes les substances doit être inférieur à 80 grammes. On secoue vivement pour les mélanger, puis on chauffe au bain-marie pendant 7 à 8 heures ; au

bout de ce temps la réaction est terminée. On ouvre alors les tubes, il se dégage après cette opération du gaz hydrogène phosphoré ; puis on retire le produit de la réaction, qui se compose d'iodhydrates de phosphines méthyliques primaire et secondaire et d'iodure de zinc. On place le tout dans un ballon portant un entonnoir à robinet et communiquant d'une part avec un appareil à hydrogène sec et de l'autre avec un serpentin refroidi à — 25° par un mélange de glace et de chlorure de calcium. En outre, le ballon est séparé du serpentin par un tube en U renfermant des fragments de chaux vive.

Un ballon refroidi se trouve adapté au serpentin, il se termine par un tube plongeant dans du mercure ; de cette manière la pression est augmentée et la condensation se fait beaucoup mieux. Les gaz qui s'échappent se rendent finalement dans un grand flacon vide, puis dans un récipient contenant de l'acide iodhydrique concentré.

L'appareil étant complètement rempli d'hydrogène sec, on fait arriver goutte à goutte de l'eau distillée, au moyen de l'entonnoir à robinet, sur le mélange des iodures. Il se produit une vive réaction, la monométhylphosphine se dégage avec effervescence et va se condenser dans le ballon et le serpentin. On parfait la réaction à l'aide de la chaleur.

Le liquide qui reste dans le ballon ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline formée de belles aiguilles longues et blanches qui ne sont autre chose que l'iodure double de zinc et de diméthylphosphine.

Pour en isoler cette dernière, on traite le composé par la potasse ou la soude, et on recueille les produits qui se dégagent dans un récipient refroidi à 0°. Il suffit de chauffer à 100° pour éliminer complètement la diméthylphosphine.

Propriétés. — La monométhylphosphine est un gaz incolore d'une odeur affreuse. Par sa condensation on obtient un liquide plus léger que l'eau qui bout à — 14°, sous une pression de 758m,5. La méthylphosphine se condense à 0° sous une pression de 1 3/4 atmosphère, à 10° sous une pression de 2 1/2 atmosphères et à 20° sous une pression de 4 1/2 atmosphères.

Sa densité est égale à 2,15 (rapportée à l'air).

La solubilité de la méthylphosphine est presque nulle dans l'eau ; à 0° l'alcool à 95° en absorbe 20 volumes, et l'éther 70 volumes.

Exposée à l'air, elle s'oxyde rapidement en donnant des fumées blanches qui sont constituées par de l'*acide méthylphosphinique*.

Cet acide résulte de la fixation de 6 équivalents d'oxygène sur la méthylphosphine :

$$C^2H^5P + O^6 = C^2H^5PO^6.$$

Si l'on fait agir le chlore, le brome, l'acide azotique sur la méthylphosphine, elle s'enflamme brusquement.

Mélangée sur le mercure à l'acide sulfureux, elle s'y combine. Placée dans les mêmes conditions avec l'acide carbonique, l'acide sulfhydrique, elle ne donne aucun résultat.

La méthylphosphine forme des sels bien définis, décomposables par l'eau, qui jouissent de propriétés décolorantes très prononcées. La base libre ne partage pas cette action.

SELS DE MÉTHYLPHOSPHINE.

Chlorhydrate de méthylphosphine, $(C^2H^3)H^2P.HCl$.

Ce composé peut se préparer de plusieurs façons :

1° En faisant agir les deux gaz desséchés l'un sur l'autre. On obtient des lamelles quadrangulaires ;

2° En faisant arriver la méthylphosphine dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique. Dans ce dernier cas on n'obtient pas de cristaux.

L'*iodhydrate de méthylphosphine* a pour formule $(C^2H^3)H^2P.HI$.

Sulfite de méthylphosphine.

C'est une masse blanche amorphe qui se produit quand on mélange sur le mercure de l'acide sulfureux à la méthylphosphine.

DÉRIVÉS OXYDÉS.

ACIDE MONOMÉTHYLPHOSPHINIQUE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq.} & P(C^2H^3)H^2O^6 \\ \text{At.} & P(CH^3)H^2O^3. \end{cases}$$

Formation. — Cet acide se forme quand on fait agir l'acide nitrique sur la monométhyl-phosphine.

Préparation. — On fait arriver dans de l'acide nitrique fumant un courant lent de méthylphosphine pure.

Malgré toutes les précautions apportées à la purification de cette dernière, il y a toujours une petite quantité d'hydrogène phosphoré qui la souille et qui, en présence de l'acide azotique, donne lieu à des explosions et forme de l'acide phosphorique. Pour séparer celui-ci de l'acide monométhylphosphinique, on évapore au bain-marie le produit de la réaction, on le reprend par l'eau, et on fait bouillir la solution avec de l'oxyde de plomb. Les deux acides sont précipités, on les recueille, on traite par l'acide acétique qui laisse le phosphate de plomb. La solution de méthylphosphinate est soumise pendant longtemps à un courant d'hydrogène sulfuré, filtrée ensuite et évaporée au bain-marie ; elle donne un liquide oléagineux qui se prend par le refroidissement en une masse translucide, cristallisée, analogue au blanc de baleine, formée de cristaux enchevêtrés d'acide monométhylphosphinique.

Propriétés. — L'acide monométhylphosphinique se présente sous la forme d'une masse cristalline, hygrométrique, mais non déliquescente; il est soluble dans l'eau, dans l'alcool; ces solutions possèdent une réaction acide.

Il fond à 105° et se volatilise en grande partie sans décomposition.

L'acide monométhylphosphinique est un acide bibasique bien caractérisé; il est d'une grande stabilité, car l'eau régale même ne l'attaque pas, et en cela il se différencie complètement de son isomère l'acide méthylphosphoreux.

MÉTHYLPHOSPHINATES.

Méthylphosphinate de baryte, $P(C^2H^3)BaHO^6$.

Ce sel s'obtient en neutralisant l'acide libre en solution aqueuse par du carbonate de baryte, évaporant à siccité et précipitant par l'alcool.

Le précipité obtenu est le sel acide; c'est une poudre cristalline formée d'aiguilles microscopiques solubles dans l'eau.

Méthylphosphinates de plomb. Sel neutre, $P(C^2H^3)Pb^2O^6$. Sel acide, $P(C^2H^3)PbHO^6$.

Le sel neutre est une poudre amorphe, blanche, insoluble dans l'acide acétique. Le sel acide cristallise par le refroidissement de sa solution bouillante en longues aiguilles brillantes qui sont décomposées par l'eau en sel neutre et acide libre.

Méthylphosphinate d'argent, $P(C^2H^3)AgHO^6$.

On l'obtient en évaporant la solution d'oxyde d'argent dans l'acide libre. Le sel se dépose en aiguilles blanches que l'eau et même l'alcool décomposent en acide libre et en sel neutre $P(C^2H^3)Ag^2O^6$ qui est blanc, amorphe, presque insoluble dans l'eau.

CHLORURE MÉTHYLPHOSPHINIQUE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } PO^2Cl^2(C^2H^3). \\ \text{At. } POCl^2(CH^3). \end{cases}$$

Formation. — Si l'on fait agir le perchlorure de phosphore sur l'acide méthylphosphinique, il se produit une vive réaction, même à froid, et il se forme de l'acide chlorhydrique, du chlorure méthylphosphinique et de l'oxychlorure de phosphore :

$$PH^2(C^2H^3)O^6 + 2PCl^5 = PO^2(C^2H^3)Cl^2 + 2PO^2Cl^3 + 2HCl.$$

Préparation. — L'opération se fait en deux temps : on met d'abord les corps en contact à la température ordinaire; il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste un liquide que l'on soumet à la distillation; il se sépare en oxychlorure de phosphore et en chlorure méthylphosphinique.

Propriétés. — Ce composé se présente sous la forme de cristaux fusibles à 32° et distillant vers 163°.

Traité par l'eau, il se décompose en acide chlorhydrique et en acide méthylphosphinique. Avec l'alcool, il y a aussi décomposition, en outre il se forme une certaine quantité d'éther méthylchlorhydrique.

L'ammoniaque donne des composés amidés. L'aniline donne des produits anilidés analogues.

COMPOSÉS DIMÉTHYLIQUES.

DIMÉTHYLPHOSPHINE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} \;.\;.\;.\;.\; & PH(C^2H^3)^2 \\ \text{Atom.} \;.\;.\;.\;.\; & P\left\{\begin{array}{l}(CH^3)^2 \\ H\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Ce corps s'obtient en même temps que la monométhylphosphine.

On a indiqué plus haut, à propos de cette dernière, la façon de préparer la diméthylphosphine.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, plus léger que l'eau, qui bout à 25° comme l'éthylphosphine, son isomère.

Il est plus léger que l'eau et est insoluble dans ce véhicule. Au contact de l'air, la diméthylphosphine s'enflamme en donnant lieu parfois à des explosions; on devra donc prendre toutes les précautions possibles en la préparant et en la maniant.

Elle se combine facilement aux acides en donnant des sels très solubles.

DÉRIVÉS OXYDÉS.

ACIDE DIMÉTHYLPHOSPHINIQUE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} \;.\;.\;.\;.\; & PH(C^2H^3)^2O^4 \\ \text{Atom.} \;.\;.\;.\;.\; & PH(CH^3)^2O^2.\end{array}\right.$$

Formation. — Ce corps prend naissance dans l'action de l'acide nitrique sur la diméthylphosphine.

Préparation. — Pour le préparer on traite la solution chlorhydrique de diméthylphosphine par l'acide azotique fumant.

Il se dégage d'abondantes vapeurs nitreuses; on chauffe pour faire disparaître autant que possible l'acide chlorhydrique, dont on enlève ensuite l'excès par digestion avec de l'oxyde d'argent. La solution de diméthylphosphinate d'argent est alors traitée par l'hydrogène sulfuré, puis évaporée au bain-marie. On obtient finalement l'acide diméthylphosphinique,

Propriétés. — C'est un corps solide, assez semblable à de la paraffine. Il fond à 76° et se volatilise sans décomposition. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

C'est un acide monobasique.

DIMÉTHYLPHOSPHINATES.

Diméthylphosphinate de baryte, $P(C^2H^3)^2Ba,O^4$. Il s'obtient à l'état amorphe, mais en le frottant, il devient cristallin.

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Diméthylphosphinate de plomb, $P(C^2H^3)^2Pb,O^4$. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Diméthylphosphinate d'argent, $P(C^2H^3)^2Ag.O^4$. Ce sel se prépare à l'état cristallisé en traitant sa solution aqueuse par de l'alcool fort dans lequel il est presque insoluble.

Il se présente sous forme de belles aiguilles blanches solubles dans l'eau et dans l'éther.

CHLORURE DIMÉTHYLPHOSPHINIQUE.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \;\ldots\ldots & P(C^2H^3)^2ClO^2\\ \text{Atom.} \;\ldots\ldots & PO\begin{cases}(C^2H^3)^2\\ Cl\end{cases}\end{cases}$$

Ce composé se forme en faisant réagir à froid le chlorure de phosphore sur l'acide diméthylphosphinique et distillant ensuite le produit liquide formé :

$$PH(C^2H^3)^2O^4 + PCl^5 = PCl(C^2H^3)^2O^2 + PCl^3O^2 + HCl.$$

Ce corps se présente en beaux cristaux ; il fond à 66° et distille à 204°.

En prismes de l'eau, il se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide éthylphosphinique.

L'alcool, l'ammoniaque, l'aniline donnent des réactions analogues à celles qui se passent avec le chlorure méthylphosphinique.

COMPOSÉS TRIMÉTHYLÉS.

TRIMÉTHYLPHOSPHINE.

$$\text{Formule.}\begin{cases}\text{Équiv.} \;\ldots\ldots & P(C^2H^3)^3.\\ \text{Atom.} \;\ldots\ldots & P(CH^3)^3.\end{cases}$$

L'étude de ce composé important a surtout été faite par MM. Cahours et Hofmann.

Formation. — 1° On fait agir l'éther méthylchlorhydrique sur le phosphure de calcium (P. Thenard) ; ou bien les phosphures alcalins, le phosphure de zinc, sur l'iodure de méthyle.

2° On l'obtient aussi par la réaction de l'iodure de phosphonium sur l'alcool méthylique (Hofmann).

Il y a deux phases dans l'opération ; dans la première, il se forme de l'iodure de méthyle et de l'hydrogène phosphoré, dans la seconde, ces deux corps à l'état naissant se combinent pour donner la triméthylphosphine.

La réaction s'établit entre trois molécules d'iodure et une d'alcool méthylique.

3° En faisant réagir le trichlorure de phosphore sur le méthylure de zinc (Cahours et Hofmann) :

$$3[Zn(C^2H^3)]^2 + 2PCl^3 = 3Zn^2Cl^2 + 2[P(C^2H^3)^3].$$

Préparation. — Lorsqu'on la prépare avec le zinc méthyle et le trichlorure de phosphore, l'appareil est ainsi composé :

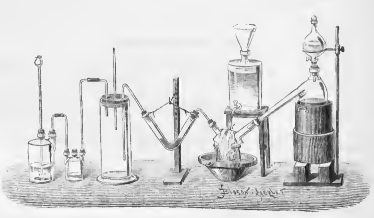


Fig. 6.

Une cornue tubulée, surmontée d'un entonnoir à robinet, communiquant avec un récipient refroidi qui est relié lui-même à un tube en V qui renferme du trichlorure de phosphore.

Ce dernier communique avec un grand flacon dans lequel arrive un courant d'acide carbonique sec ; le bouchon fermant ce flacon est en outre traversé par un tube étiré et fermé à la lampe. Toutes les parties de l'appareil étant ainsi ajustées, on maintient le courant d'acide carbonique jusqu'à ce que tout l'air soit chassé. On introduit une solution éthérée de méthylure de zinc dans la cornue, puis on ferme la tubulure de celle-ci avec l'entonnoir à robinet préalablement rempli de trichlorure de phosphore. Enfin, on casse l'extrémité du tube effilé adapté au réservoir pour permettre le dégagement de l'acide carbonique et on place un mélange réfrigérant autour du récipient.

On fait arriver goutte à goutte le chlorure de phosphore dans la cornue ; il se produit un sifflement qui indique avec quelle violence le zinc méthyle est attaqué. Malgré toutes les précautions prises, il arrive le plus souvent qu'au début de l'opération, du zinc méthyle peut être chassé jusque dans le récipient et même dans le tube en V, c'est pourquoi on a placé du chlorure de phosphore dans ce dernier.

La réaction devient de moins en moins violente au fur et à mesure que l'opération s'avance; celle-ci se trouve terminée lorsqu'il n'y a plus d'élévation sensible de la température.

On trouve alors dans la cornue, dans le récipient, dans le tube en V, et même parfois dans le réservoir d'acide carbonique, deux couches liquides ; l'une transparente, incolore, mobile : c'est un mélange d'éther et de trichlorure de phosphore ; l'autre plus lourde, épaisse, de couleur paille : c'est une combinaison de chlorure de zinc avec la triméthylphosphine. La première peut servir avantageusement dans une opération suivante au lieu de trichlorure pur ; quant à la seconde, voici comment on en retire la base phosphorée :

On ajoute de l'eau au chlorure double, on place la solution dans une cornue remplie d'hydrogène communiquant avec un récipient fortement refroidi ; puis on la décompose en la traitant peu à peu par une solution concentrée de potasse. On distille sur un bain de sable dans un courant d'hydrogène très lent et continu ; la triméthylphosphine passe avec la vapeur d'eau et vient former dans le récipient une couche huileuse qui surnage la couche aqueuse.

Dans leur premier mémoire, les auteurs conseillaient d'ajouter des fragments de potasse sur le sel double, puis de l'eau par gouttes ; la chaleur produite suffisait pour provoquer la distillation.

Propriétés. — La triméthylphosphine est un liquide transparent, incolore, d'une saveur chaude et amère, dont l'odeur à la fois alliacée et ammoniacale est insupportable. Elle est très mobile et possède un pouvoir réfringent considérable. La densité est voisine de celle de l'eau, dans laquelle elle est insoluble. Elle bout à 40°-42°. Exposée à l'air, elle s'y oxyde lentement et se transforme en un produit cristallisé qui se répand en fumées blanches ; c'est l'oxyde de triméthylphosphine, $P(C^2H^3)^3O^2$.

Si on la projette dans un flacon rempli d'oxygène, elle s'enflamme brusquement avec explosion.

La triméthylphosphine, traitée par le soufre, s'y combine avec dégagement de chaleur ; par le refroidissement, il reste une masse cristalline de sulfure de triméthylphosphine.

Si on la traite par le chlore, le brome ou l'iode, elle s'y combine avec un grand dégagement de chaleur et même inflammation, si l'on opère sans précaution.

En modérant l'action, on obtient des chlorures, bromures et iodures de la base très bien cristallisés. Le sélénium se combine aussi avec la base à la façon du soufre, mais l'action est moins vive.

La triméthylphosphine s'unit facilement aux acides avec un grand dégagement de chaleur ; elle bleuit le tournesol rougi par les acides. Les sels de cette base sont cristallisés, ils sont très solubles et très déliquescents ; ils n'abandonnent complètement leur eau qu'à l'aide du dessiccateur et sont peu propres à l'analyse.

La solution chlorhydrique donne un sel platinique difficilement soluble dans l'eau froide, dans l'alcool et l'éther ; c'est ce composé desséché au-dessous de 100° qui a pu servir à déterminer la composition de la base.

Ce chlorure double a pour formule $[P(C^2H^3)^3HCl]^2PtCl^4$; il fond à 100° et se décompose entièrement à cette température.

Hofmann a fait sur la triméthylphosphine les expériences que nous relaterons plus loin à propos de la triéthylphosphine. La première base est d'un maniement beaucoup plus difficile que celle-ci ; c'est pourquoi les travaux exécutés sont moins nombreux.

La triméthylphosphine pure, ou en solution alcoolique ou éthérée, donne avec le sulfure de carbone des cristaux rouges $(C^2H^3)^3P.C^2S^4$, beaucoup plus volatils et s'altérant plus facilement que ceux de la série éthylique. Ces cristaux se transforment facilement en sulfure de triméthylphosphine sous l'action de l'air humide, de l'eau, ou de l'oxyde d'argent.

Les sulfocyanates phénylique et allylique se combinent avec facilité à la triméthylphosphine en donnant des urées méthylphosphorées dans les séries du phényle et de l'allyle (Hofmann).

L'action de l'acide trichloracétique doit être indiquée avec quelques détails.

Action de l'acide trichloracétique sur la triméthylphosphine (bétaïne phosphorée).

On obtient, quand on chauffe les deux corps pendant cinq à six heures à la température de 100°, une masse cristalline déliquescente. Si on la dissout dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis qu'on traite la solution par le dichlorure de platine, il se forme un précipité jaune orangé qui, purifié par deux ou trois cristallisations successives dans l'eau bouillante, donne des cristaux rhomboïdaux de formule

$$[P(C^4H^2)(C^2H^3)^3O^4,HCl]^2PtCl^4.$$

Ce composé est un chloroplatinate d'une base phosphorée, laquelle représente le glycocolle phosphoré triméthylique, ou *bétaïne phosphorée*. On peut aussi l'envisager comme de l'*oxynévrine* dans laquelle le phosphore a été substitué à l'azote.

Du chloroplatinate obtenu, on peut, par un traitement avec l'hydrogène sulfuré, retirer le chlorure qui est déliquescent.

La base libre s'obtient en transformant le chlorure en sulfate, puis en décomposant ce dernier par l'eau de baryte. La solution exposée dans le vide en présence de l'acide sulfurique donne la base sous forme d'une masse cristalline radiée.

Les divers sels de cette base sont très solubles dans l'eau, et cristallisent facilement.

L'iodure, $P(C^4H^2)(C^2H^3)^3O^4.HI$, est cristallisé en lamelles.

SELS DE TRIMÉTHYLPHOSPHINE.

Chlorhydrate de triméthylphosphine, $P(C^2H^3)^3.HCl$. — Ce corps s'obtient en dissolvant la base libre dans l'acide chlorhydrique. Il donne avec le bichlorure de platine un sel jaune orangé cristallisant peu facilement et qui se décompose à 100°.

Avec le chlorure d'or, on obtient un chloraurate :

$$P(C^2H^3)^3HCl.AuCl^3.$$

Les *bromhydrate* et *iodhydrate* se préparent comme le chlorhydrate.

Iodure de tétraméthylphosphonium.

Syn. : Iodure de phosphométhylium.

$$\text{Formule : Équival.}\quad P(C^2H^3)^4I - \text{At. } P\left\{\begin{matrix}(CH^3)\\ I\end{matrix}\right.$$

Ce composé s'obtient en traitant une solution éthérée de triméthylphosphine par l'iodure de méthyle.

On le forme encore en traitant l'iodure de méthyle par les phosphures alcalins.

Il est en cristaux blanc argenté, solubles dans l'alcool. Exposé à l'air, il s'altère à la longue et prend une couleur rougeâtre.

Si l'on traite par l'oxyde d'argent cet iodure en solution, on obtient de l'*oxyde de tétraméthylphosphonium hydraté*, $P(C^2H^3)^4O.HO$.

La solution de ce corps est très caustique ; traitée par l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine, elle donne un sel insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans l'eau bouillante, très bien cristallisé en octaèdres, $[P(C^2H^3)^4.Cl]^2PtCl^4$, c'est-à-dire le chloroplatinate de tétraméthylphosphonium.

Avec le chlorure d'or on obtient une combinaison analogue.

Lorsqu'on soumet à la distillation l'hydrate d'oxyde de tétraméthylphosphonium, on obtient de l'oxyde de triméthylphosphine et du gaz des marais.

DÉRIVÉ OXYDÉ.

OXYDE DE TRIMÉTHYLPHOSPHINE.

$$\text{Form.}\left\{\begin{matrix}\text{Éq. } P(C^2H^3)^3O^2\\ \text{At. PO}\left\{\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Ce corps prend naissance :

1° Par l'oxydation directe de la triméthylphosphine ;

2° Par la distillation de l'hydrate d'oxyde de tétraméthylphosphonium :

$$P(C^2H^3)^4O,HO = P(C^2H^3)^3O^2 + C^2H^4.$$

3° En chauffant l'éther méthyliodhydrique avec du phosphore rouge (Crafts et Sylva).

La préparation et les propriétés de ce corps sont analogues à celles de l'oxyde éthylique. Ce dernier corps sera étudié plus en détail.

COMPOSÉS QUATERNAIRES MIXTES.

Les composés quaternaires n'existent qu'à l'état de sels; on connaît les iodures de triméthyléthylphosphonium et de triméthylamylphosphonium.

IODURE DE TRIMÉTHYLÉTHYLPHOSPHONIUM.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } P(C^2H^3)^3(C^4H^5)I \\ \text{At. } P \begin{cases} (CH^3)^3 \\ C^2H^5 \\ I \end{cases} \end{cases}$$

Ce composé résulte de l'action de l'iodure d'éthyle sur la triméthylphosphine.

Il s'altère très rapidement.

L'hydrate obtenu, en faisant réagir sur ce corps l'oxyde d'argent et l'eau, traité par l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine, donne un chloroplatinate,

$$[P(C^2H^3)^3(C^4H^5)Cl]^2.PtCl^4$$

très bien cristallisé en octaèdres.

IODURE DE TRIMÉTHYLAMYLPHOSPHONIUM.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } P(C^2H^3)^3(C^{10}H^{11})I \\ \text{At. } P \begin{cases} (CH^3)^3 \\ C^5H^{11} \\ I \end{cases} \end{cases}$$

Il s'obtient en traitant une solution éthérée de triméthylphosphine par l'iodure d'amyle.

C'est un corps parfaitement cristallisé, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'hydrate correspondant donne avec l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine de beaux cristaux aiguillés de chloroplatinate du phosphonium :

$$[P(C^2H^3)^3(C^{10}H^{11})Cl]^2.PtCl^4.$$

ACTION DU CHLORURE ET DE L'IODURE DE MÉTHYLÈNE SUR LA TRIÉTHYLPHOSPHINE.

Ce qui a été dit aux arsines éthyléniques (voir p. 275) explique la formation de ces composés.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLÈNE.

Lorsqu'on fait agir ce corps sur la triéthylphosphine, il se produit un grand dégagement de chaleur, et il se produit deux iodures bien cristallisés qu'on sépare en se fondant sur leur différence de solubilité dans l'alcool. Le premier est l'iodure d'iodométhyltriéthylphosphonium, le second est l'iodure d'hydroxyméthylène-triéthylphosphonium.

IODURE D'IODOMÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

Form. { Éq. $P(C^2H^2I)(C^4H^5)^3.I$
 { At. $P(CH^2I)(C^2H^5)^3.I.$

Ce corps est difficilement soluble dans l'alcool absolu. Lorsqu'on le traite à la température ordinaire par l'oxyde d'argent et l'eau, il donne non pas un dérivé oxéthylé, comme dans la série éthylique, mais une base iodée :

$$P(C^2H^2I)(C^4H^5)^3O,HO.$$

La solution aqueuse de cette base, traitée par l'acide chlorhydrique, puis par le dichlorure de platine, donne un chloroplatinate cristallisé en prismes, facilement soluble dans l'eau bouillante, difficilement dans l'eau froide. (Hofmann.)

IODURE D'HYDROXYMÉTHYLÈNE-TRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

Form. { Éq. $P(C^2H^3O^2)(C^4H^5)^3I$
 { At. $P(CH^3O)(C^2H^5)^3I.$

Ce composé se dissout facilement dans l'alcool. Lorsqu'on le traite par l'oxyde d'argent, il donne la base libre correspondante :

$$P(C^2H^3O^2)(C^4H^5)^3O,HO.$$

Cette base neutralisée par l'acide chlorhydrique et traitée par le chlorure platinique donne un sel bien cristallisé en octaèdres d'un jaune foncé. (Hofmann.)

ACTION DU CHLORURE DE MÉTHYLÈNE.

Le dichlorure de méthylène, obtenu par l'action du chlore sur le chlorure de méthyle, réagit énergiquement sur la triéthylphosphine. Selon la proportion dans laquelle on a mélangé les deux corps, on obtient des produits différents.

CHLORURE DE CHLOROMÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

$$\text{Form.}\begin{cases}\text{Éq. } P(C^2H^2Cl)(C^4H^5)^3Cl \\ \text{At. } P(CH^2Cl)(C^2H^5)^3Cl.\end{cases}$$

s'obtient quand le chlorure de méthylène et la base phosphorée sont mélangés équivalents égaux :

$$P(C^4H^5)^3 + C^2H^2Cl^2 = P(C^2H^2Cl)(C^4H^5)^3Cl.$$

On fait digérer le mélange sous pression pendant quelques heures à la température de 100° (Hofmann).

Ce chlorure, traité par le sel de platine, donne un chloroplatinate très bien cristallisé.

DICHLORURE DE MÉTHYLÈNE-HEXÉTHYLDIPHOSPHONIUM.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv. . . . . } P^2(C^2H^2)(C^4H^5)^6Cl^2 \\ \text{Atom. . . . . } \left[(CH^2)\begin{cases}(C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P\end{cases}\right] Cl^2\end{cases}$$

Ce composé prend naissance lorsqu'on fait agir un excès de base phosphorée sur le dichlorure de méthylène, ou lorsqu'on met en présence le chlorure précédent avec une nouvelle quantité de triéthylphosphine :

$$P(C^2H^2Cl)(C^4H^5)^3Cl + P(C^4H^5)^3 = P^2(C^2H^2)(C^4H^5)^6Cl^2.$$

Ce corps est extrêmement instable, il ne peut être mis en présence de l'eau sans se décomposer immédiatement. Les produits de décomposition indiquent suffisamment que celle-ci a lieu d'après l'équation suivante :

$$P^2(C^2H^2)(C^4H^5)^6Cl^2 + H^2O^2 = P(C^2H^3)(C^4H^5)^3Cl + P(C^4H^5)^3O^2 + HCl.$$

L'on peut constater en effet la présence, dans la liqueur où la réaction s'est effectuée, de l'oxyde de triéthylphosphine et du chlorure de triéthylméthylphosphonium.

ÉTHYLPHOSPHINES.

COMPOSÉS MONOÉTHYLIQUES.

MONÉTHYLPHOSPHINE.

Formules { Équiv. . . . . $P(C^4H^5)H^2$
Atom. . . . . $P(C^2H^5)H^2$

Formation. — Elle a lieu dans les mêmes conditions que celle de la base méthylique.

Préparation. — On introduit dans un tube un mélange de 4 parties d'iodure d'éthyle, 4 parties d'iodure de phosphonium, 1 partie d'oxyde de zinc, on scelle à la lampe et on chauffe au bain-marie pendant 6 à 8 heures, à une température de 145° à 150°. Au bout de ce temps, on ouvre les tubes qui contiennent une masse cristalline presque incolore, composée d'un mélange d'iodhydrates d'éthylphosphine et de diéthylphosphine.

On sépare la monéthylphosphine comme il a été indiqué à propos de la base méthylique.

Propriétés. — La monéthylphosphine est un liquide mobile, incolore, transparent, réfractant fortement la lumière, et d'une densité inférieure à celle de l'eau. Elle a une odeur rappelant celle des formo-nitriles, une saveur amère caractéristique. Elle bout à 25°, en émettant des vapeurs qui blanchissent le liège, altèrent le caoutchouc, en détruisant son élasticité et en le rendant transparent.

La monéthylphosphine est neutre au tournesol; elle se dissout facilement dans les acides.

Elle s'enflamme au contact du chlore, du brome, de l'iode, et de l'acide nitrique fumant. Elle s'unit au soufre, au sulfure de carbone en donnant des composés liquides.

La solution chlorhydrique traitée par le bichlorure de platine donne un précipité rouge cristallisé en forme d'aiguilles.

L'*iodhydrate de cette base*, $P(C^4H^5)H^2,HI$, cristallise en lamelles blanches qu'on peut sublimer à 100° dans un courant d'hydrogène. Ce sel est décomposable par l'eau et l'air humide; il est insoluble dans l'éther, et soluble dans l'alcool avec décomposition partielle. Il se dissout dans l'acide iodhydrique concentré; si l'on ajoute de l'éther à cette solution, le sel est précipité en lamelles irisées très minces.

COMPOSÉ OXYOÉ

ACIDE MONÉTHYLPHOSPHINIQUE.

$P(C^4H^5)H^2O^6$.

La préparation de cet acide s'effectue de la même façon que celle de l'acide méthylphosphinique. On peut aussi l'effectuer en traitant le chlorure de phosphore éthyle par l'acide nitrique fumant. [Le chlorure de phosphore éthyle, $P(C^4H^5)Cl^2$, s'obtient en faisant agir le mercure éthyle (1 p.) sur le chlorure de phosphore (4 p.) (Michaelis)]. Ses propriétés sont peu différentes de celles du composé méthylique.

Il fond à 44° et distille sans se décomposer.

Le sel neutre d'argent $P(C^4H^5)Ag^2O^6$ est une poudre jaunâtre, amorphe, complètement insoluble.

COMPOSÉS DIÉTHYLIQUES

DIÉTHYLPHOSPHINE.

Formules { Équiv. . . . . $P(C^4H^5)^2H$
Atom. . . . . $P(C^2H^5)^2H$ }

Formation. — Ce corps s'obtient en même temps que la monoéthylphosphine combiné à l'acide iodhydrique; on le retire de cette combinaison au moyen de la soude ou de la potasse.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, transparent, neutre, plus léger que l'eau et insoluble dans celle-ci. Son odeur est pénétrante et rappelle celle de la triéthylphosphine. Il bout à 85°.

La diéthylphosphine est très avide d'oxygène; elle s'enflamme spontanément à l'air.

Le soufre, le sulfure de carbone donnent avec elle des combinaisons liquides. Les sels de cette base cristallisent difficilement, sauf l'iodhydrate. Le chloroplatinate est en prismes d'un jaune orange qui se décomposent très facilement (Hofmann).

COMPOSÉ OXYDÉ.

ACIDE DIÉTHYLPHOSPHINIQUE.

$$P(C^4H^5)^2HO^4.$$

Cet acide se prépare de la même façon que l'acide méthylphosphinique.

Il n'a pas été obtenu jusqu'alors à l'état solide; c'est un liquide ne se concrétant pas à — 25°.

Il donne avec l'oxyde d'argent un sel cristallisé en fines aiguilles feutrées, solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool.

COMPOSÉS TRIÉTHYLIQUES.

TRIÉTHYLPHOSPHINE.

Formules { Équiv. . . . . $P(C^4H^5)^3$
{ Atom. . . . . $P(C^2H^5)^3$

Formation. — La triéthylphosphine prend naissance dans les conditions suivantes :

1° En traitant les phosphures métalliques par le chlorure ou l'iodure d'éthyle (P. Thenard);

2° En traitant le zinc éthyle par le trichlorure de phosphore (Cahours et Hofmann);

3° En chauffant à 150° un mélange de chlorure de phosphore, de zinc et d'iodure d'éthyle (Hofmann), ou mieux un mélange de zinc, de phosphore et d'iodure d'éthyle;

4° Dans l'action de l'alcool, ou de l'iodure d'éthyle sur l'iodure de phosphonium (Hofmann);

5° En faisant agir l'hydrogène phosphoré sur l'iodure d'éthyle en tubes scellés.

Préparation. — 1° *Par le trichlorure de phosphore et le zinc éthyle.* — Cette préparation s'effectue avec le même appareil que celui qui a été décrit à propos de la triméthylphosphine. Les précautions à prendre sont les mêmes, quoique la réaction soit moins violente.

La réaction se passe ainsi que l'indique l'équation suivante :

$$2PCl^3 + 3(C^4H^5Zn)^2 = 3Zn^2Cl^2 + 2P(C^4H^5)^3.$$

2° *Avec le zinc, le phosphore et l'iodure d'éthyle.* — Cette préparation a été indiquée par Hofmann pour éviter la préparation du zinc éthyle.

Au début, il avait d'abord essayé l'action de l'iodure d'éthyle sur le zinc et le trichlorure de phosphore, mais cette réaction ne donne que fort peu de produits. Il s'est arrêté au mode opératoire suivant :

On chauffe dans des tubes scellés entre 150° et 160° un mélange de zinc, de phosphore et d'iodure d'éthyle ; au bout de quelques heures, on ouvre les tubes : il s'en dégage une quantité de gaz considérable, puis on retire la masse cristalline brune qu'ils renferment. Celle-ci est toujours souillée par une petite quantité de phosphore amorphe produit sous l'influence de la chaleur prolongée. On reprend par l'eau, puis on évapore ; il surnage alors une substance huileuse qui se prend par le refroidissement en une masse dure, cristalline. On fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau bouillante ; puis les cristaux obtenus sont traités par la potasse, qui met la triéthylphosphine en liberté.

Le composé cristallisé que l'on obtient dans cette préparation est l'iodure double de zinc et de triéthylphosphine, on peut représenter sa formation par l'équation suivante :

$$4C^4H^5I + P + 3Zn = P(C^4H^5)HI,ZnI + 2ZnI + C^4H^4.$$

Il se forme en outre, dans cette préparation, de l'iodure de tétréthylphosphonium qui résulte d'une action ultérieure de l'iodure d'éthyle. A l'ouverture des tubes, on constate aussi qu'ils sont tapissés de cristaux blancs d'oxyde de triéthylphosphine résultant de l'action de l'air sur la base phosphorée.

3° *Préparation au moyen de l'alcool et de l'iodure de phosphonium.* — Elle s'effectue en chauffant vers 180° un mélange d'alcool et d'iodure de phosphonium pendant huit heures. Au bout de ce temps, les tubes scellés dans lesquels la substance est enfermée sont ouverts ; il ne se produit aucun dégagement gazeux, et l'on retire la masse blanche cristalline qu'ils contiennent, qui est constituée par un mélange d'iodures de triéthyl et de tétréthylphosphonium. L'équation suivante indique la formation du premier de ces iodures :

$$PH^4I + 3C^4H^6O^2 = P(C^4H^5)^3HI + 3H^2O^2.$$

Mais en réalité les choses ne se passent pas d'une façon aussi simple, il y a deux phases dans la réaction.

Dans la première, l'iodure de phosphonium est décomposé en hydrogène phosphoré et acide iodhydrique qui, réagissant sur l'alcool, donne l'iodure d'éthyle.

Dans la seconde, l'iodure d'éthyle, réagissant sur l'hydrogène phosphoré, donne l'iodure de triéthylphosphonium.

Cette préparation s'effectue avec facilité en chauffant dans chaque tube un mélange de 25 gr. d'iodure de phosphonium et 22 gr. d'alcool. Le produit obtenu, qui est, comme on l'a vu plus haut, un mélange d'iodures, traité par la soude, donne la triéthylphosphine absolument pure.

L'action de l'iodure de phosphonium sur l'alcool méthylique est aussi très nette ; il réagit également avec l'alcool allylique, la glycérine. Avec le phénol, on obtient une masse cristalline qui n'a pas été étudiée (Hofmann).

Propriétés. — La triéthylphosphine est un liquide incolore, transparent, mobile, réfractant très fortement la lumière. Elle possède une densité de 0,812 à +15°,5. Insoluble dans l'eau, elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Elle a une odeur très tenace qui n'est cependant pas désagréable. Ses vapeurs, respirées pendant un certain temps, occasionnent des douleurs de tête. Elle bout à 127°,5 sous la pression de 0m,744.

La triéthylphosphine absorbe l'oxygène avec avidité, surtout quand la température est assez élevée. Exposée à l'air, elle s'oxyde avec dégagement de chaleur. La distillation de cette base doit s'effectuer dans un courant d'hydrogène. Malgré toutes les précautions pour empêcher l'oxydation, on constate à la fin de la distillation une élévation de la température, et il vient se condenser dans le col de la cornue où se fait l'opération des cristaux enchevêtrés d'oxyde de triéthylphosphine.

Traitée par le chlore, elle s'enflamme brusquement; avec le brome, l'iode, il y a aussi combinaison; avec le cyanogène, on obtient une masse brune résinoïde. Chauffée avec le soufre, elle donne du sulfure de triéthylphosphine cristallisé; la réaction est très violente. Avec le sélénium, on obtient une combinaison analogue.

La triéthylphosphine est sans action sur le papier de tournesol; elle se combine facilement aux acides avec dégagement de chaleur.

Les sels obtenus sont très solubles dans l'eau et facilement cristallisables.

Le chlorhydrate donne avec le chlorure de platine un composé analogue à celui dont nous avons parlé à propos de la triméthylphosphine, c'est-à-dire du *chlorure double de platine et de triéthylphosphine* $[P(C^4H^5)^3HCl]^2PtCl^4$. Le chlorure de platine donne avec la triéthylphosphine du chlorure de triéthylphosphine et un composé de la formule $[P(C^4H^5)^3]^2PtCl^2$, *chlorure de platosotriéthylphosphine*. Ce corps est cristallisé en beaux prismes d'un jaune serin. Ces prismes rhomboïdaux obliques ont été examinés par Descloizeaux.

Angle du rhombe = 92°30′.

Inclinaison du prisme = 112°30′.

Ces cristaux sont solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

Si à la dissolution de ce corps dans l'éther anhydre, on ajoute de la triéthylphosphine goutte à goutte, il se sépare un précipité cristallin de couleur blanche. Ce précipité est insoluble dans l'éther et dans l'eau, mais soluble dans l'alcool bouillant. Analysé, ce corps présente la même composition que les cristaux jaunes; du reste il se forme toujours, en petite quantité, en même temps que ces derniers, et en quantité d'autant plus grande qu'il y a plus de triéthylphosphine en présence.

Si l'on traite le composé jaune en solution dans l'alcool absolu par le bromure, l'iodure, le sulfure ou l'acétate potassique en solution alcoolique, il se dépose des cristaux de chlorure de potassium; et la solution alcoolique donne par évaporation des cristaux dans lesquels le chlore a été remplacé par l'iode, le brome, le soufre ou l'acide acétique.

L'iodure et le bromure sont en beaux cristaux jaunes prismatiques. Le sulfhydrate est en aiguilles transparentes jaunâtres; le sulfure est incristallisable. L'acétate est en cristaux volumineux incolores.

Ainsi que l'ont démontré synthétiquement Cahours et Gal, on peut considérer les

combinaisons du chlorure de platine avec la triéthylphosphine comme des analogues du sel vert de Magnus,

$$2(AzH^3,PtCl)$$

dans lequel la triéthylphosphine remplacerait l'ammoniaque.

Action de la triéthylphosphine sur le sulfure de carbone.

Quand on mélange les deux corps sans précaution, il se produit une réaction tellement violente, qu'elle pourrait offrir des dangers pour l'opérateur. De leur union résulte une substance cristallisée en lames cristallines d'un beau rouge.

Pour l'obtenir, on mélange peu à peu des solutions alcooliques ou éthérées des deux corps ; la combinaison se sépare instantanément ; elle a pour formule :

$$P(C^4H^5)^3.2CS^2.$$

Cette substance n'est pas la seule qui prenne naissance dans cette réaction : l'eau mère laisse déposer quelque temps après un nouveau composé cristallisé qui semble résulter de l'action de l'air ; sa composition n'a pas été déterminée.

Propriétés. — La combinaison sulfocarbonique de triéthylphosphine est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther, soluble dans le sulfure de carbone et dans l'alcool surtout à chaud. Les cristaux déposés de la solution éthérée ressemblent assez à ceux d'acide chromique, ils sont d'un rouge foncé et appartiennent au système monoclinique (Quintino Sella).

Ces cristaux se dissolvent dans l'acide chlorhydrique en donnant une solution incolore d'où les bases précipitent la combinaison primitive dans un état de division extrême. Le chlorure de platine et le chlorure d'or donnent, avec cette solution chlorhydrique, un chloroplatinate et un chloraurate, insolubles dans l'alcool et facilement décomposables.

La solution alcoolique de ces cristaux, traitée par l'oxyde ou le nitrate d'argent, dégage de l'acide carbonique et abandonne par l'évaporation des cristaux de sulfure de triéthylphosphine. Cette transformation s'accomplit partiellement quand on conserve longtemps le produit dans des flacons mal fermés dans une atmosphère humide.

La combinaison sulfocarbonique, chauffée, fond à 95° et se volatilise à 100° ; dans l'air sec, elle peut être chauffée sous pression à 150° sans se décomposer.

Quand on chauffe ces cristaux dans des tubes scellés, en présence de l'eau, à +100°, il se forme des cristaux blancs de sulfure de triéthylphosphine, de l'oxyde de triéthylphosphine, de l'hydrate de méthyltriéthylphosphonium, et du sulfure de de carbone qui, se décomposant partiellement en acide carbonique et hydrogène sulfuré, peut donner naissance à des cristaux jaunes résultant de la combinaison de l'hydrogène sulfuré avec le composé sulfocarbonique. Ce composé sera étudié plus loin. La formule suivante indique comment se forment ces composés :

$$4[P(C^4H^5)^3 2CS^2] + 2H^2O^2 = 2P(C^4H^5)^3S^2 + P(C^4H^5)^3O^2 + 6CS^2 + P(C^4H^5)^3(C^2H^3)O.HO.$$

La facilité avec laquelle la combinaison de la triéthylphosphine s'effectue, fait du sulfure de carbone un excellent réactif de ce corps : il réagit aussi sur la triméthylphosphine.

Hofmann s'est servi de cette propriété pour démontrer la présence de petites quantités de sulfure de carbone dans le gaz de l'éclairage.

100 parties en poids des cristaux rouges formés répondent à 39,1 de sulfure de carbone.

Réciproquement, on peut démontrer la présence de la triéthylphosphine dans un liquide en y faisant arriver des vapeurs de sulfure de carbone : on a soin d'opérer dans un courant d'acide carbonique.

Les cristaux résultant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur la combinaison sulfocarbonique sont de couleur jaune, ils sont insolubles dans l'éther ; on profite de cette insolubilité pour les séparer du sulfure de triéthylphosphine avec lequel ils sont mélangés. On les obtient ensuite à l'état de pureté par cristallisation dans l'alcool absolu bouillant.

On peut obtenir ces cristaux par l'action directe de l'hydrogène sulfuré en solution saturée, sur la combinaison sulfocarbonique.

Leur composition a été déterminée par Hofmann, qui leur assigne la formule

$$C^{16}H^{17}PS^{6}$$

et les considère comme le sel à triéthylphosphonium de l'acide sulfométhyl-sulfocarbonique, moins une molécule d'hydrogène phosphoré, ou sulfocarbamide sulfométhyltriéthylphosphinique :

$$P(C^{4}H^{5})^{3}(C^{2}H^{2}S^{2})2CS^{2}.$$

Ce composé est décomposé quand on le chauffe à 100° ; il faut le sécher dans le vide ; il est insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'eau bouillante. Si l'on veut retirer le corps de sa solution aqueuse, on n'obtient plus de cristaux ; les cristaux jaunes ont été détruits par l'ébullition, il y a eu mise en liberté de sulfure de carbone, et formation d'un nouveau composé à réaction alcaline donnant des sels bien cristallisés. L'iodure $P(C^{4}H^{5})^{3}(C^{2}H^{3}S^{2})I$ s'obtient en très belles aiguilles par le refroidissement de la solution aqueuse bouillante. La composition de cet iodure est celle de l'iodure de *sulfométhyltriéthylphosphonium*. Hofmann a cherché, mais sans résultat, à isoler l'hydrate correspondant à cet iodure.

Action de l'acide sulfocyanique, de l'acide cyanique et de leurs éthers, sur la triéthylphosphine.

Lorsqu'on traite une solution d'acide sulfocyanique par la triéthylphosphine, on obtient le sulfocyanate de triéthylphosphonium :

$$P(C^{4}H^{5})^{3}H.C^{2}AzS^{2}.$$

Ce corps, soumis à l'action de la chaleur, se décompose partiellement en sulfure,

sulfocarbonate de triéthylphosphine et sulfure de carbone ; l'autre partie se volatilise sans décomposition (Hofmann).

L'acide cyanique se transforme dans ces conditions en acide cyanurique.

Action du sulfocyanate de phényle sur la triéthylphosphine.

Le sulfocyanate de phényle, en réagissant sur la triéthylphosphine, donne lieu à une réaction très violente qui peut entraîner l'inflammation du produit. Si ce dernier phénomène n'a pas lieu, on obtient par le refroidissement soit des cristaux d'un jaune d'urane, soit un liquide qui ne tarde pas à se concréter en une masse cristalline.

Pour préparer facilement cette combinaison, on fait une solution éthérée de triéthylphosphine étendue, puis on y ajoute goutte à goutte le sulfocyanate de phényle. La combinaison formée est peu soluble dans l'éther froid, aussi, au bout de quelque temps, elle se rassemble en gouttelettes huileuses qui se solidifient après quelques jours. Le corps est ensuite obtenu à l'état de pureté parfaite en le dissolvant dans l'éther bouillant, puis en le faisant cristalliser deux ou trois fois.

Le nouveau composé résulte de la combinaison d'une molécule de triéthylphosphine avec une molécule de sulfocyanate de phényle :

$$P(C^4H^5)^3 + C^2Az(C^{12}H^5)S^2 = C^{26}H^{20}AzPS^2.$$

Il est en cristaux d'un beau jaune, appartenant au système monoclinique (Quintino Sella), fusibles à 57°,5, se décomposant à 100° en dégageant un corps d'une odeur insupportable, insolubles dans l'eau, solubles en toutes proportions dans l'alcool froid et chaud, peu solubles dans l'éther froid, et assez soluble dans l'éther bouillant. Les acides même étendus le dissolvent en donnant très souvent naissance à des sels facilement cristallisables, d'où les alcalis précipitent la combinaison primitive.

La constitution et les propriétés de ce corps ont été nettement définies par Hofmann. Ses réactions désignent clairement que c'est une urée. La formation des cristaux jaunes s'effectue dans les mêmes conditions que l'urée et par la combinaison de substances dérivées respectivement de l'ammoniaque et de l'acide cyanique.

Si nous comparons les formules des deux corps :

$$C^2AzHO^2.AzH^3,$$
$$C^2Az(C^{12}H^5)S^2.P(C^4H^5)^3,$$

nous voyons que le composé obtenu peut être considéré comme de l'urée ordinaire dans laquelle l'oxygène a été remplacé par le soufre, l'hydrogène par les groupements éthyliques et phényliques monovalents, et l'*azote ammoniacal* par du phosphore. Le nouveau corps est donc la sulfophényltriéthyl-urée, dont la moitié de l'azote a été remplacée par du phosphore.

Quand on traite cette urée par l'acide azotique, il se dégage du sulfocyanate de phényle, et il y a formation d'oxyde de triéthylphosphine.

Le chlorhydrate de l'urée traité par l'ammoniaque laisse déposer la base non altérée, si l'on a affaire à une solution concentrée du sel. Si l'on fait bouillir la solution étendue avec de l'ammoniaque, le liquide se trouble d'abord, puis bientôt laisse

déposer des cristaux de phénylsulfocarbamide en dégageant en même temps de la triéthylphosphine :

$$C^2AzP(C^4H^5)^3(C^{12}H^5)S^2 + AzH^3$$
$$= P(C^4H^5)^3 + C^2Az^2H^3(C^{12}H^5)S^2.$$

En traitant ce sel par la potasse, on obtient de la triéthylphosphine et de la diphénylsulfocarbamide :

$$2[C^2AzP(C^{12}H^5)(C^4H^5)^3S^2] + 4KHO^2 =$$
$$= 2KS + K^2C^2O^6 + H^2O^2 + 2P(C^4H^5)^3 + C^2Az^2H^2(C^{12}H^5)^2S^2.$$

Si l'on chauffe la solution de l'urée dans l'éther avec quelques gouttes de sulfure de carbone, il se forme pendant le refroidissement les cristaux rouges résultant de la combinaison du sulfure de carbone avec la triéthylphosphine qui ont été décrits précédemment. Les eaux mères renferment du sulfocyanate de phényle qui se rassemble en gouttes huileuses par l'évaporation.

Cette urée sulfophosphorée se conserve assez difficilement, elle se transforme à la longue en une masse humide et poisseuse qui dégage une odeur cyanhydrique particulière, en même temps on voit apparaître sur le verre des cristaux de sulfure de triéthylphosphine.

Chlorhydrate. — Il se prépare en traitant l'urée par l'acide chlorhydrique chaud et concentré. Par le refroidissement, on obtient une masse cristalline qui par une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude donne des cristaux d'un beau jaune.

Ce chlorure est décomposable par l'eau bouillante, ils sont aussi altérés à 100°, aussi doit-on les sécher dans le vide, en présence de l'acide sulfurique.

Cette remarque s'applique, du reste, à tous les sels de cette base.

La solution du chlorure $C^2AzP(C^4H^5)^3(C^{12}H^5)S^2HCl$ donne avec le bichlorure de platine un précipité jaune pâle et légèrement cristallin.

$$[(C^2AzP(C^4H^5)^3(C^{12}H^5)S^2HCl)]^2PtCl^4.$$

Bromhydrate. — Il se prépare comme le chlorure ; ses propriétés sont semblables à celles de ce dernier.

Le sulfate et le nitrate n'ont pu être préparés, car la base se décompose en présence des acides azotique ou sulfurique.

Combinaison de l'iodure de méthyle avec la sulfophényltriéthylurée.

Si dans une dissolution éthérée de l'urée, on verse peu à peu de l'iodure de méthyle, il se sépare une huile pesante qui se solidifie ensuite en une masse cristalline. Reprise par l'eau bouillante, la solution dépose par le refroidissement l'iodure cristallisé en aiguilles couleur jaune d'or de formule

$$C^2AzPS^2(C^{12}H^5)(C^4H^5)^3(C^2H^3)I.$$

Cet iodure, traité par le chlorure d'argent, donne un chlorure qui, traité par le dichlorure de platine, fournit un sel double de composition suivante :

$$[C^2AzP(C^4H^5)^3(C^{12}H^5)(C^2H^3)Cl]^2.PtCl^4.$$

Ce chlorure platinique est en cristaux aciculaires; il se dissout dans l'eau bouillante sans décomposition et peut donner de nouveau des cristaux.

Lorsqu'on traite l'iodure par l'oxyde d'argent, on obtient un liquide très caustique renfermant l'hydrate correspondant :

$$C^2AzP(C^{12}H^5)(C^4H^5)^3(C^2H^3)S^2O,HO.$$

Mais cet hydrate est décomposable très facilement; aussi, si l'on fait bouillir sa solution, il y a dédoublement en sulfocyanate de phényle et hydrate d'oxyde de méthyltriéthylphosphonium.

Si l'ébullition se fait en présence de l'oxyde d'argent la solution primitivement alcaline devient acide et contient de l'acide sulfurique.

Cette réaction met en évidence le peu de stabilité de la sulfophényltriéthylurée et des produits qui en dérivent; les réactions de ce corps avec l'ammoniaque et la potasse avaient déjà montré cette instabilité.

Action du sulfocyanate d'allyle sur la triéthylphosphine.

Le sulfocyanate d'allyle et la triéthylphosphine, en réagissant l'un sur l'autre, donnent lieu à une réaction extrêmement violente; le mélange devient brun, et ce n'est qu'au bout de quelques jours que l'on obtient des cristaux brunâtres qu'il est presque impossible de purifier.

La combinaison allylique se prépare plus facilement en opérant comme il a été indiqué à propos de l'urée phénylique; on fait une solution éthérée très étendue de triéthylphosphine, dans laquelle on verse peu à peu l'essence de moutarde. Les cristaux qu'on obtient sont lavés à l'éther froid, puis soumis à deux cristallisations successives dans l'éther bouillant.

Le composé allylique a pour formule

$$C^{20}AzPH^{20}S^2 = C^2AzS^2P(C^4H^5)^3(C^6H^5).$$

Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool. Il fond vers 68° et se solidifie à 61°; si l'on augmente la température, il se décompose en dégageant un corps d'une odeur repoussante, et en même temps il se forme des cristaux de sulfure de triéthylphosphine.

La combinaison allylique se comporte dans ses réactions comme le composé phénylique qui vient d'être étudié, c'est une urée, la *sulfotriéthylallylurée phosphorée*.

Les cristaux de cette urée s'obtiennent très facilement, ils sont transparents et incolores et appartiennent au système monoclinique.

L'urée allylique, dissoute dans l'acide chlorhydrique, donne avec le dichlorure de platine un précipité jaune pâle en lamelles soyeuses qui fondent en une huile jaune dans l'eau bouillante.

Action de l'éther éthylsulfocyanique sur la triéthylphosphine.

L'éther éthylsulfocyanique agit sur la triéthylphosphine même à la température ordinaire, mais on n'obtient point de combinaison cristalline comme avec les éthers phénylique et allylique.

Lorsque l'on chauffe à 100°, pendant 4 à 5 heures, un mélange de sulfocyanate d'éthyle et de triéthylphosphine, on obtient après le refroidissement des cristaux de

sulfure de triéthylphosphine, enveloppés dans une substance brune, visqueuse qui n'est autre chose que de l'hydrate d'oxyde de tétréthylphosphonium impur ; il se forme également de l'acide cyanhydrique :

$$(C^4H^5)C^2AzS^2 + 2[P(C^4H^5)^3] + H^2O^2$$
$$= P(C^4H^5)^3S^2 + P(C^4H^5)^4O,HO + C^2AzH.$$

Dans ce cas, il n'y a donc pas formation d'urée composée. Il en est de même avec l'éther méthylsulfocyanique, qui donne avec la triéthylphosphine une réaction assez vive, même à la température ordinaire, en formant un sulfure et un hydrate quaternaire comme ci-dessus.

Action des éthers cyaniques sur la triéthylphosphine.

Action du cyanate de phényle. — Lorsque l'on met en présence du cyanate de phényle et de la triéthylphosphine, il se produit un grand dégagement de chaleur et la masse devient solide. Le produit cristallisé et purifié n'est pas une urée composée analogue à celle qui a été obtenue avec le sulfocyanate de phényle, il est constitué, ainsi que les analyses d'Hofmann l'ont démontré, par du *cyanurate de phényle*. Cette polymérisation est due à la triéthylphosphine, et il suffit d'une trace de ce corps pour provoquer le phénomène.

Action de l'éther éthylcyanique. — Les deux corps réagissent avec un faible dégagement de chaleur ; on reconnaît que la transformation est terminée à la disparition de l'odeur de l'éther. On peut isoler le cyanurate d'éthyle en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique qui neutralise la base phosphorée ; le cyanurate vient surnager à la surface où il se concrète bientôt en une masse cristalline.

Action de la triéthylphosphine sur l'éther monochloracétique.

Lorsque l'on traite la triéthylphosphine par l'éther chloracétique, il se produit un grand dégagement de chaleur, et il y a formation d'un liquide brunâtre visqueux. La réaction est assez violente, aussi, pour la modérer, opère-t-on avec une solution éthérée de la base phosphorée.

Le liquide obtenu est dissous dans l'eau, puis séparé par filtration, ou distillation de l'excès d'éther chloracétique ; il donne avec le bichlorure de platine un chlorure double qui, après deux ou trois cristallisations dans l'eau bouillante, se présente sous la forme de beaux rhombes parfaitement définis dont la composition est la suivante :

$$[P(C^4H^5)^3[C^4H^2(C^4H^5)ClO^4]]^2.PtCl^4.$$

Si l'on traite par l'hydrogène sulfuré la solution aqueuse de cette combinaison platinique, on obtient le chlorure qui a pris naissance par l'action de l'éther chloracétique sur la triéthylphosphine.

Ce chlorure présente des réactions intéressantes en tous points semblables à celles du chlorure obtenu avec la base azotée correspondante à la triéthylphosphine. Si en effet on le traite par l'oxyde d'argent, il y a élimination d'une molécule d'alcool, formation de chlorure d'argent et d'un glycocolle triéthylique dans lequel

l'azote est remplacé par le phosphore. La formule suivante rend compte du dédoublement :

$$P(C^4H^5)^3[C^4H^2(C^4H^5)ClO^4] + AgO,HO + H^2O^2 = AgCl + C^4H^6O^2 + C^4H^2(C^4H^5)^3PO^4.$$

Évaporée dans le vide, la solution aqueuse de ce corps se solidifie en une masse radiée.

Traité par l'acide chlorhydrique dilué, puis par le bichlorure de platine, il donne un sel bien cristallisé :

$$[[C^4H^2(C^4H^5)^3PO^4]Cl]^2.PtCl^4$$

qui a permis de fixer sa composition.

DÉRIVÉS CHLORÉ, BROMÉ ET IODÉ.

Ces combinaisons prennent naissance quand on traite l'oxyde de triéthylphosphine par les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. On peut aussi les obtenir en faisant agir le chlore, le brome ou l'iode sur une solution alcoolique de la base phosphorée ; il est difficile de purifier le produit dans ce dernier cas.

Ces corps peuvent cristalliser à la suite d'une exposition prolongée sous l'exsiccateur ; les cristaux fondent à 100° et ont à cette température une tension de vapeurs assez considérable, quoique leur point d'ébullition soit très élevé.

OXYDE DE TRIÉTHYLPHOSPHINE.

Formules { Équiv. . . . . $P(C^4H^5)^3O^2$
Atom. . . . . $(C^2H^5)^3P=O$.

Formation. — Ce corps prend naissance dans les circonstances suivantes :

1° Par l'oxydation directe, au contact de l'air, de la triéthylphosphine (Cahours et Hofmann) ;

2° Par la distillation de l'hydrate de tétréthylphosphonium (Cahours et Hofmann) ;

3° Par l'action du zinc et du phosphore sur l'iodure d'éthyle en présence de l'air (Hofmann) ;

4° Par l'action de l'alcool sur l'iodure de tétréthylphosphonium ;

5° Lorsque l'on traite par la potasse le produit de l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le zinc éthyle (Pébal) ;

6° En traitant le chlorure éthylphosphoreux $P(C^4H^5)O,Cl^2$ par le zinc éthyle (Wichelhaus).

Préparation. — On a recours à l'action de l'iodure de tétréthylphosphonium sur l'alcool.

On chauffe à 160° environ dans des tubes scellés un mélange de phosphore rouge 2 parties, et d'iodure d'éthyle 4 parties, jusqu'à ce que tout se prenne en masse

par le refroidissement; on ouvre ensuite les tubes et on en retire le contenu, qui est constitué par un mélange renfermant de l'iodure de tétréthylphosphonium. On ajoute quatre molécules d'alcool, et on porte de nouveau à 160°, puis on distille au bain-marie; on neutralise le résidu par du carbonate de plomb, on filtre, on évapore le liquide filtré et les eaux de lavage d'abord au bain-marie et enfin dans le vide.

Lorsqu'on distille ensuite le résidu, il passe d'abord de l'eau, puis de l'oxyde de triéthylphosphine pur et cristallisable (Carius).

Ce mode de préparation a été modifié par MM. Crafts et Silva. Ces chimistes ont remarqué qu'en prenant les proportions indiquées par M. Carius, il y a une partie du phosphore qui n'est pas attaquée; ils indiquent d'opérer de la façon suivante :

On chauffe 1 partie en poids de phosphore avec 13 parties d'iodure d'éthyle, en tubes scellés pendant 24 heures, vers 175°-180° (à cette température il ne se forme pas de gaz si les corps sont secs, il s'en produirait vers 190°-200°). Le phosphore se dissout dans l'iodure d'éthyle, puis il se transforme en phosphore rouge qui se réunit au fond du liquide en un gâteau solide.

Quand la réaction est terminée, on retire le contenu des tubes qui est constitué par une masse cristalline, colorée par de l'iode, recouvrant le phosphore. On pulvérise celui-ci, on fond les cristaux et on introduit le tout dans une cornue avec de l'alcool à 97°.

On fait bouillir, après avoir adapté à la cornue un réfrigérant à reflux, jusqu'à ce que tout l'iode soit transformé en iodure d'éthyle; on distille alors et on obtient un résidu cristallin qui est composé d'un mélange d'oxyde et d'hydrate de tétréthylphosphonium combinés avec des acides, du phosphore et un peu d'iode.

Pour retirer l'oxyde de triéthylphosphine de ce produit, on distille dans un alambic de cuivre avec 4 parties de potasse caustique solide.

Il se dégage d'abord de l'eau, puis de la triéthylphosphine avec un peu d'hydrure d'éthylène et d'hydrogène phosphoré; finalement ont obtient l'oxyde de triéthylphosphine.

Voici les équations qui rendent compte de la formation de ce corps :

$$P^2 + 4C^4H^5I = (C^4H^5)^4P,I + PI^3$$
$$PI^3 + 3C^4H^5I = (C^4H^5)^3P,I^2 + 2I^2$$
$$PI^3 + 3(C^4H^5)^4P,I + I^2 = 4(C^4H^5)^3P,I^2.$$
$$(C^4H^5)^3P,I^2 + 2KHO^2 = P(C^4H^5)^3O^2 + 2KI + H^2O^2.$$

L'iodure de tétréthylphosphonium traité par la potasse se décompose avec dégagement d'hydrure d'éthyle d'après la formule suivante :

$$P(C^4H^5)^4I + KHO^2 = P(C^4H^5)^3O^2 + KI + C^4H^6.$$

Mais, d'après les expériences de Crafts et Silva, cette réaction donne peu de produit, la masse cristalline étant composée presque exclusivement de diiodure de triéthylphosphine.

Propriétés. — L'oxyde de triéthylphosphine cristallise en longues aiguilles très avides d'humidité.

Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool ; des traces du premier corps abaissent considérablement son point de fusion et son point d'ébullition.

L'oxyde de triéthylphosphine fond à 44° (Hofmann), à 51°,6 (Crafts et Silva), il bout à 243° (Crafts et Silva). Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 66,3 à 266° (Hofmann).

L'oxyde de triéthylphosphine est un corps difficilement modifiable par les divers agents d'oxydation ou de réduction. Traité par l'acide azotique de $d = 1,4$ à une température de $+ 170°$, il n'est pas attaqué. Le sodium, le zinc en liqueur fortement alcalines ne le réduisent pas. L'hydrogène sulfuré est aussi sans action.

Si l'on chauffe l'oxyde jusqu'à l'ébullition avec du soufre, il y a dissolution avec coloration bleue passagère, mais il n'y a pas de sulfure formé.

La résistance aux agents oxydants se manifeste aussi quand on fait agir le chlore sur ce corps. Une solution aqueuse d'oxyde saturée de chlore ne contient même au bout de plusieurs jours aucune trace d'acide chlorhydrique. L'oxyde sec, traité à 100° par le même agent, n'est pas attaqué ; mais si l'on maintient l'oxyde en fusion entre 180°-200° et qu'on y fasse passer un courant de chlore, il y a production d'acide chlorhydrique et d'un produit de substitution qui se décompose quand on cherche à le recueillir par distillation.

Le brome donne lieu à des réactions analogues ; l'acide bromhydrique formé se combine aux produits de substitution bromés engendrés dans la réaction.

Action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur l'oxyde de triéthylphosphine.

Hofmann, en étudiant l'action du gaz chlorhydrique sec, reconnut qu'il y avait formation d'un corps dans lequel l'oxygène de l'oxyde de triéthylphosphine était remplacé par du chlore $(C^4H^5)^3PCl^2$; une partie de l'oxyde restant inattaqué, il reste une sorte d'oxychlorure analysé par Hofmann, de formule $[P(C^4H^5)^3]^2O^2Cl^2$, qui est cristallisé, très déliquescent, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

Crafts et Silva ont repris ces expériences, et ils admettent la formation d'un composé de formule

$$P(C^4H^5)^3O^2,HCl.$$

Il semble en effet probable que s'il y avait un composé $P(C^4H^5)^3Cl^2$ formé, le zinc ou le sodium devrait réagir sur le produit de la réaction, ce qui n'a pas lieu.

Le composé $P(C^4H^5)^3O^2,HCl$ est très rapidement soluble dans l'eau ; il est en petits cristaux soyeux ressemblant à de l'anhydride sulfurique ; ces cristaux, une fois fondus, se concrètent vers 127°,5.

La solution aqueuse traitée par la potasse donne de l'oxyde pur. Le produit sec chauffé avec de la grenaille de zinc dégage de l'hydrogène, et de l'oxyde de triéthylphosphine distille, sans qu'il se forme trace de triéthylphosphine.

En continuant leurs recherches avec l'acide bromhydrique, ces chimistes admirent que ce dernier se conduit comme l'acide chlorhydrique, et que ces acides se combinent avec l'oxyde de triéthylphosphine dans des proportions très variables. C'est seulement dans des circonstances exceptionnelles que l'on obtient un produit présentant une formule simple (Crafts et Silva).

L'oxyde de triéthylphosphine se combine facilement à certains sels, tels que

l'iodure de zinc, le sulfate de cuivre, le bichlorure de platine. Avec le premier on obtient des cristaux de formule $P(C^4H^5)^3O^2ZnI$, que l'on peut produire quand on traite l'iodure d'éthyle par le zinc et le phosphore (Hofmann).

Si l'on mélange des solutions aqueuses de sulfate de cuivre et d'oxyde de triéthylphosphine, il y a formation d'un sulfate basique de cuivre qui se dépose, puis il se sépare ensuite de la solution des cristaux verts résultant de la combinaison de 2 équivalents de sulfate de cuivre et de 3 molécules d'oxyde $3P(C^4H^5)O^2 + 2SO^4Cu$ (Pébal).

Le bichlorure de platine donne un chloroplatinate cristallisé en tables hexagonales peu solubles dans l'alcool, mais très solubles dans l'eau. Ce chloroplatinate a pour formule

$$P(C^4H^5)^3O^2, P(C^2H^5)^3Cl^2, PtCl^4.$$

SULFURE DE TRIÉTHYLPHOSPHINE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } P(C^4H^5)^3S^2 \\ \text{At. } (C^2H^5)^3P = S. \end{cases}$$

Formation. — 1° Ce corps prend naissance par l'action directe du soufre sur la triéthylphosphine;

2° En chauffant ensemble du cinabre et de la triéthylphosphine;

3° Par l'action du sulfure d'azote ou du mercaptan sur la base libre;

4° Par la décomposition, en présence de l'eau, de l'air humide et de l'oxyde d'argent, de la combinaison de la base phosphorée avec le sulfure de carbone.

Préparation. — Dans un ballon contenant de la triéthylphosphine en solution éthérée, on ajoute de la fleur de soufre par petites portions. Il se forme à chaque addition une légère effervescence et le soufre se dissout; la réaction est terminée quand il reste des parcelles jaunes non attaquées. On cesse alors l'addition du soufre, on évapore l'éther et l'on sépare au moyen de l'eau bouillante le mélange de soufre libre et de bisulfure de triéthylphosphine.

La solution laisse déposer de beaux cristaux par le refroidissement; quand elle est complètement refroidie, on décante puis on la traite par de la potasse : il se dépose une nouvelle quantité de cristaux jaunes.

Propriétés. — Le sulfure de triéthylphosphine se présente sous forme de cristaux allongés, en belles aiguilles hexagonales, appartenant au système rhomboédrique. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, et surtout dans le sulfure de carbone. Il est aussi très soluble dans l'eau bouillante, beaucoup moins dans l'eau froide, et sa solubilité diminue encore si l'on ajoute à la solution de la potasse ou de la soude.

Le disulfure de triéthylphosphine fond à 94° et se solidifie à 88° 6; chauffé au delà de 100°, il se volatilise en donnant des vapeurs blanches d'une odeur sulfureuse très désagréable, mais peu sensible à la température ordinaire.

Le sulfure de triéthylphosphine a des propriétés basiques faibles, il se dissout dans les acides étendus. L'acide nitrique concentré l'attaque avec violence. Si on le chauffe avec le sodium, il y a formation d'oxyde de triéthylphosphine et de sulfure de sodium.

Les sels de plomb, d'argent, de mercure n'ont aucune action sur la solution aqueuse du sulfure de triéthylphosphine, mais si on les fait agir sur la solution alcoolique il y a formation de sulfure métallique et on retrouve un sel d'oxyde de triéthylphosphine dans la liqueur, en même temps que de l'oxyde libre.

SÉLÉNIURE DE TRIÉTHYLPHOSPHINE.

Form. { Éq. $P(C^4H^5)^3Se^2$.
At. $(C^2H^5)^3P = Se$.

Ce corps s'obtient dans des conditions analogues au précédent. Les réactions sont moins violentes.

Le sélénium s'obtient comme le sulfure en très beaux cristaux de sa dissolution aqueuse. Celle-ci, de même que le composé cristallisé, s'altère facilement à l'air en prenant une teinte rougeâtre.

Le séléniure de triéthylphosphine fond à 112°, il se volatilise facilement, toutefois avec décomposition partiellement.

La solution alcoolique traitée par l'azotate d'argent donne un précipité de séléniure d'argent.

COMPOSÉS ÉTHYLIQUES QUATERNAIRES.

Ces composés prennent naissance dans l'action des éthers chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique sur la triéthylphosphine.

Avec les éthers des alcools diatomiques, on obtient, suivant les conditions de l'expérience, des phosphoniums ou des diphosphoniums.

IODURE DE TÉTRÉTHYLPHOSPHONIUM.

Form. { Éq. $P(C^4H^5)^4I$
At. $P(C^2H^5)^4I$.

Syn. : Iodure de phosphéthylium.

Ce corps résulte de l'action de l'iodure d'éthyle sur la triéthylphosphine ; la réaction est très violente, le produit se solidifie en une masse blanche formée de cristaux enchevêtrés.

Pour préparer facilement cet iodure on opère avec des solutions éthérées, on obtient ainsi de très beaux cristaux.

L'iodure de phosphéthylium est très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool, complètement insoluble dans l'éther.

L'addition de potasse à la solution aqueuse de l'iodure favorise la cristallisation. On peut aussi précipiter le corps en fort beaux cristaux en ajoutant de l'éther à une solution alcoolique aussi longtemps que le précipité formé se dissout par l'ébullition.

Les cristaux de cet iodure ont été étudiés par M. Quintino Sella. Ils appartiennent au système rhomboédrique ; ce sont des pyramides hexagonales modifiées.

Angles observés $pp = 83°26'$
$e^3e^3 = 126°4,\ 101°2'$ et $52°52'$
$a^1b^1 = 40°22'$.

HYDRATE D'OXYDE DE TÉTRÉTHYLPHOSPHONIUM.

Form. { Éq. $P(C^4H^5)^4O,HO$
At. $P(C^2H^5)^4OH$.

Ce corps se forme quand on traite l'iodure de phosphéthylium par l'oxyde d'argent, la réaction s'effectue à la température ordinaire ; on obtient une liqueur très alcaline qu'on débarrasse de l'iodure d'argent, puis qu'on s'évapore en présence de l'acide sulfurique. Il reste une masse cristalline avec un peu d'argent qui avait été entraîné et qui se sépare sous forme de miroir.

Ces cristaux d'hydrate d'oxyde de phosphéthylium sont très déliquescents, ils fixent aussi rapidement l'acide carbonique.

L'hydrate de tétréthylphosphonium soumis à l'action de la chaleur se décompose avec effervescence, il se dégage de l'hydrure d'éthylène, puis vers 240° il distille de l'oxyde de triéthylphosphine ; cette réaction est utilisée dans la préparation de ce dernier corps.

Si l'hydrate soumis à l'action de la chaleur contient de l'acide carbonique, on obtient, dans les produits de la décomposition, de la triéthylphosphine et un liquide qui est constitué par de l'éther carbonique neutre (Cahours et Hofmann).

La solution d'oxyde de phosphéthylium se conduit dans les réactions avec les sels métalliques comme une solution de potasse. Avec les sels de zinc, d'alumine, la dissolution du précipité formé se fait moins facilement qu'avec cette dernière base.

Les acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique donnent avec l'hydrate d'oxyde de phosphéthylium des sels cristallisables, déliquescents et insolubles dans l'éther.

La solution chlorhydrique donne avec les chlorures d'or et de platine des chloraurates et des chloroplatinates parfaitement cristallisés en belles aiguilles d'un jaune d'or et en octaèdres réguliers.

COMPOSÉS QUATERNAIRES MIXTES.

IODURE DE TRIÉTHYLMÉTHYLPHOSPHONIUM.

Form. $\begin{cases} \text{Éq. } P(C^4H^5)^3(C^2H^3)I \\ \text{At. } P(C^2H^5)^3(CH^3)I. \end{cases}$

Quand on traite la triéthylphosphine par l'iodure de méthyle, il se produit une réaction violente, et il y a formation d'iodure de triéthylméthylphosphonium.

La réaction est plus vive qu'avec l'iodure d'éthyle, de sorte que si l'on n'opérait pas avec une solution éthérée, une partie de la masse pourrait être projetée.

Le nouveau corps a des propriétés très voisines de celles du composé éthylique décrit précédemment. Sa dissolution aqueuse donne l'hydrate d'oxyde de phosphométhyltriéthylium

$$P(C^4H^5)^3(C^2H^5)O.HO$$

quand on la traite par l'oxyde d'argent. Cet hydrate a des propriétés alcalines très prononcées; neutralisé par l'acide chlorhydrique, il donne avec le bichlorure de platine un précipité magnifique jaune orangé, qui cristallise en octaèdres bien définis. Ce sel repris par l'eau bouillante recristallise sans subir de décomposition. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther (Cahours et Hofmann).

IODURE DE TRIÉTHYLAMYLPHOSPHONIUM,

Form. $\begin{cases} \text{Éq. } P(C^{10}H^{11})(C^4H^5)^3I \\ \text{At. } P(C^5H^{11})(C^2H^5)^3I. \end{cases}$

La préparation de ce corps s'effectue comme celle du composé précédent : on opère en solution éthérée. La réaction se fait lentement, et au bout de quelques jours on a des cristaux magnifiques qu'on purifie par dissolution dans l'alcool, puis en les précipitant par l'éther.

Cet iodure traité par l'oxyde d'argent donne l'hydrate d'oxyde de triéthylamylphosphonium,

$$P(C^4H^5)^3(C^{10}H^{11})O,HO.$$

Cet hydrate chauffé se décompose en un gaz inflammable et un liquide qui distille vers 280°. Le produit distillé n'a pu être analysé, mais c'est très probablement de l'oxyde de triéthylamylphosphine,

$$P(C^4H^5)(C^{10}H^{11})O.HO = P(C^4H^5)^3(C^{10}H^{11})O^2 + C^4H^6.$$

(Cahours et Hofmann.)

IODURE DE TRIÉTHYLALLYLPHOSPHONIUM.

Formules { Équiv. . . . . $P(C^4H^5)^3(C^6H^5)I$.
Atom. . . . . $P(C^2H^5)^3(C^3H^5)I$.

Ce corps s'obtient quand on traite la triéthylphosphine par l'iodure d'allyle, réaction qui se produit avec une grande énergie. On reprend la masse cristalline par l'alcool : le corps se dépose en belles aiguilles.

Traité par le chlorure d'argent, il donne le *chlorure de triéthylallylphosphonium* ; avec l'oxyde d'argent, c'est l'*hydrate correspondant* qui prend naissance.

SULFOCYANATE DE TRIÉTHYLALLYLPHOSPHONIUM.

Formules { Équiv. . . . . $P(C^4H^5)^3(C^6H^5).C^2AzS^2$
Atom . . . . . $P(C^2H^5)^3(C^3H^5).CAzS$.

On prépare ce sel en traitant l'hydrate de triéthylallylphosphonium par l'acide sulfocyanique.

C'est un corps difficilement cristallisable et très soluble dans l'eau. Il est isomérique avec l'urée que l'on obtient par l'action de l'essence de moutarde sur la triéthylphosphine.

On a rapproché des composés quaternaires mixtes les trois corps dont nous allons parler. Ils sont en effet des composés quaternaires, mais ils dérivent, les deux premiers, de l'éthylène ou plutôt du bromure d'éthylène, et le dernier, du toluène bichloré.

HYDRATE D'OXYDE DE VINYL-TRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

Formules { Équiv. . . . $P(C^4H^3)(C^4H^5)^3O,HO$
Atom.. . . . $P \begin{cases} (C^2H^3)' \\ (C^2H^5)^3.OH \end{cases}$

Ce corps prend naissance :

1° En chauffant le bromure de brométhyltriéthylphosphonium vers 240-250° ;

2° Lorsqu'on chauffe l'hydrate d'oxyde d'hydroxéthylène-triéthylphosphonium ; une partie se décompose en éthylène et triéthylphosphine, l'autre se transforme en composé vinylique par simple perte d'eau :

$$P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3O,HO = P(C^4H^3)(C^4H^5)^3O,HO, + H^2O^2 ;$$

3° En faisant digérer le bromure de brométhyltriéthylphosphonium avec de l'eau et de l'oxyde d'argent récemment précipité.

C'est cette réaction qui est usitée pour la préparation de l'hydrate.

Lorsqu'on neutralise ce composé par l'acide chlorhydrique, puis qu'on ajoute du dichlorure de platine, on obtient un *chloroplatinate*,

$$[P(C^4H^5)(C^4H^5)^3Cl]^2PtCl^4$$

cristallisé en octaèdres et soluble dans l'eau bouillante.

ACÉTATE DE VINYLTRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

Formules { Équiv. . . . . $C^4H^3[P(C^4H^5)(C^4H^5)^3]O^4$
Atom . . . . . $C^2H^3[P(C^2H^5)(C^2H^5)^3]O^2$

Ce sel se forme quand on fait digérer à 100° le bromure de brométhyltriéthylphosphonium avec de l'oxyde d'argent et de l'eau ou de l'alcool.

CHLORURE DE TRIÉTHYLBENZYLPHOSPHONIUM.

Formules { Équiv. . . . . $P(C^{14}H^7)(C^4H^5)^3Cl$
Atom. . . . . $P\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^3\\ C^7H^7\\ Cl\end{matrix}\right.$

Ce composé prend naissance dans l'action du toluène bichloré sur la triéthylphosphine.

Il est cristallisé, et très déliquescent.

PHOSPHINES DÉRIVÉES DE L'ÉTHYLÈNE.

Ce qui a été dit des arsines dérivées de l'éthylène suffit pour permettre de concevoir la constitution des bases éthyléniques dérivées du phosphore. La valence du phosphore étant la même que celle de l'arsenic et de l'azote, les formules données pour expliquer le mode de formation des bases arséniées s'appliquent aux bases phosphorées.

On trouvera en détail la théorie générale de cette question établie par M. Hofmann dans les *Annales de physique et de chimie* (3e série, t. LXIII et LXIV).

Nous ferons simplement remarquer que lorsque le bromure d'éthylène $C^4H^4Br^2$ agit sur la triméthylphosphine, il y a dédoublement du bromure d'éthylène ; C^4H^4Br d'un côté, Br de l'autre, agissent chacun comme composés monovalents. La réaction est très violente, aussi ne faut-il faire réagir les deux composés qu'en présence d'une grande quantité d'éther.

Quand on opère à la température ordinaire avec une solution très étendue de la base phosphorée et un grand excès de bromure, il se forme surtout du bromure de brométhylène-triméthylphosphonium,

$$P(C^4H^4Br)(C^2H^3)^3Br.$$

Avec un excès de base phosphorée, il se forme surtout du dibromure d'éthylène-hexaméthyldiphosphonium,

$$P^2(C^4H^4)(C^2H^3)^6Br^2$$

Ce qui a été dit pour le bromure d'éthylène est applicable au chlorure et à l'iodure.

Les chlorures, bromures et iodures de phosphoniums brométhyliques traités par l'oxyde d'argent donnent des composés hydroxéthyléniques, et non des dérivés vinyliques.

Les phosphoniums brométhyliques donnent des diphosphoniums lorsqu'on les traite par les bases phosphorées tertiaires; cette réaction n'a pas lieu avec les amines tertiaires et les bromures d'ammonium brométhylique.

§ 1.

Composés méthylés. Dérivés mono et diphosphoniques.

BROMURE DE BROMÉTHYLÈNE-TRIMÉTHYLPHOSPHONIUM.

$$\text{Form.}\begin{cases}\text{Équiv. . } P(C^4H^4Br)(C^2H^3)^3Br \\ \text{Atom. . } P\begin{cases}(C^2H^4Br)\\ 3CH^3.Br\end{cases}\end{cases}$$

On l'obtient en faisant digérer, à une température comprise entre 50° et 60°, une

solution de triméthylphosphine dans l'alcool absolu, avec du dibromure d'éthylène étendu d'une grande quantité d'éther.

La réaction s'accomplit dans l'espace de 2 à 3 heures ; il se dépose par le refroidissement des cristaux, qu'on purifie par des cristallisations successives dans l'alcool absolu. Les cristaux n'ont pas la même forme que ceux du bromure éthylique.

Dans cette préparation il faut opérer avec des vases remplis d'acide carbonique et scellés aussitôt à la lampe, car les composés formés sont très oxydables.

Chlorure de brométhylène-triméthylphosphonium.

Formules { Équiv. . . $P(C^4H^4Br)(C^2H^3)^3Cl$
Atom. . . $P(C^2H^4Br)(CH^3)^3Cl$

On l'obtient en faisant digérer le composé précédent avec du chlorure d'argent. C'est un corps facilement cristallisable qui, traité par le dichlorure de platine, donne un *chloroplatinate*,

$$[P(C^4H^4Br)(C^2H^3)^3Cl]^2PtCl^4.$$

Il cristallise en belles aiguilles jaune orangé appartenant au type orthorhombique, tandis que le composé dérivé de la base phosphorée éthylique cristallise dans le système cubique.

HYDRATE D'OXYDE D'HYDROXÉTHYLÈNE-TRIMÉTHYLPHOSPHONIUM.

Formules { Équiv. . . $P(C^4H^5O^2)(C^2H^3)^3O,HO$
Atom. . . $P \begin{cases} C^2H^4,OH \\ (CH^3)^3,OH \end{cases}$

Syn. : Hydrate d'oxyde d'oxéthyle-triméthylphosphonium.

On l'obtient lorsque l'on fait digérer le bromure de brométhyltriméthylphosphonium avec de l'eau et de l'oxyde d'argent.

Le *chlorure* s'obtient en neutralisant par l'acide chlorhydrique le liquide alcalin obtenu. Sa formule est $P(C^4H^5O^2)(C^2H^3)^3Cl$.

Il est extrêmement soluble dans l'eau.

Traité par le dichlorure de platine, il est transformé en *chloroplatinate*,

$$[P(C^4H^5O^2)(C^2H^3)^3Cl]^2PtCl^4,$$

qui cristallise en octaèdres, comme le composé éthylique; mais il est extrêmement soluble dans l'eau, ce qui le différencie de ce dernier.

En modifiant les conditions de la préparation du bromure de brométhylène-

triméthylphosphonium, on obtient un *composé méthylé diphosphonique*, le *bromure d'éthylène-hexaméthyldiphosphonium*, dont la formule est :

$$\text{Éq.} \quad P^2(C^4H^4)(C^2H^3)^6Br^2$$

$$\text{At.} \quad \begin{matrix}P\\P\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(CH^3)^3\\C^2H^4\\(CH^3)^3.\end{matrix}\right. \quad Br^2$$

On prépare ce corps en chauffant à 100°, en tubes scellés, du dibromure d'éthylène avec une solution éthérée de triméthylphosphine en excès.

Ce corps est extrêmement soluble ; il est très difficile de l'obtenir cristallisé. Les cristaux appartiennent au système clinorhombique.

Traité par l'oxyde d'argent, il donne l'hydrate correspondant

$$P^2(C^4H^4)(C^2H^3)^6Br^2 + 2AgO + H^2O^2 = P^2(C^4H^4)(C^2H^3)^6O^2,H^2O^2 + 2AgBr.$$

Cet *hydrate d'éthylène-hexaméthyldiphosphonium*, $P^2(C^4H^4)(C^2H^3)^6O^2H^2O^2$, est incristallisable, très soluble dans l'eau et l'alcool.

L'*iodure d'éthylène-hexaméthyldiphosphonium*, $P^2(C^4H^4)(C^2H^3)^6I^2$, est préparé en neutralisant l'hydrate précédent par l'acide iodhydrique.

Il est peu soluble et cristallisé en forts beaux cristaux.

Le *chlorure d'éthylène-hexaméthyldiphosphonium*, $P^2(C^4H^4)(C^2H^3)^6Cl^2$, se prépare de la même façon que l'iodure.

Traité par le bichlorure de platine, il donne un précipité de *chloroplatinate*,

$$P^2(C^4H^4)(C^2H^3)^6Cl^2,PtCl^4,$$

cristallisable en lamelles jaunes d'or dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

Composés éthylés.
1° Dérivés monophosphoniques.

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR LA TRIÉTHYLPHOSPHINE.

BROMURE DE BROMÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

$$\text{Form.} \left\{\begin{matrix}\text{Éq.} \quad P(C^4H^5)^3(C^4H^4Br).Br\\ \text{At.} \quad P(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3Br.\end{matrix}\right.$$

L'étude de ce composé a été faite par Hofmann, qui l'a découvert en 1860.

Il prend naissance lorsque l'on met en présence la triéthylphosphine et le dibromure d'éthylène. Si l'on élève la température, toute la masse se prend instan-

tanément en un bloc cristallin ; il se dégage une grande quantité de chaleur. La réaction est si violente qu'une partie de la matière peut être projetée au dehors.

Préparation. — Pour préparer le bromure de brométhylène-triéthylphosphonium on fait une solution de triéthylphosphine dans deux à trois fois son volume d'éther, puis on mélange cette solution avec un excès de dibromure d'éthylène dans un ballon rempli d'acide carbonique. On chauffe le ballon au bain-marie, après l'avoir muni d'un réfrigérant à reflux, à une température d'environ 55°-60°, pendant 24 heures.

On peut aussi introduire le mélange de la solution éthérée de triéthylphosphine et de dibromure d'éthylène dans de longs tubes qu'on ferme ensuite à la lampe, puis qu'on plonge dans l'eau bouillante pendant quelques heures.

Dans l'un et l'autre cas, on reconnaît que la réaction est terminée quand une partie de la matière n'est pas influencée par le sulfure de carbone. Ce résultat obtenu, on jette le contenu des tubes ou du ballon sur un filtre, l'éther et le bromure d'éthylène s'écoulent, on débarrasse complètement les cristaux de ce dernier en les lavant avec de l'éther anhydre dans lequel ils sont insolubles. On fait recristalliser 3 ou 4 fois dans l'alcool absolu, afin de débarrasser le produit des petites quantités de bromure diphosphonique qui prend naissance dans la réaction.

Propriétés. — Ce corps cristallise facilement en dodécaèdres rhomboïdaux.

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffé, il fond vers 235°, et se décompose partiellement en dégageant de l'acide bromhydrique par torrents ; il se forme sans doute dans cette réaction un composé vinylique dont la formation est indiquée par l'équation suivante :

$$P(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3Br = P(C^4H^3)(C^4H^5)^3Br + HBr.$$

Sous l'influence d'une digestion prolongée dans l'eau, ou l'alcool à 100°, le bromure n'éprouve aucun changement dans sa constitution.

Ce composé peut être transformé en bromure de tétréthylphosphonium sous l'influence de l'hydrogène naissant. Si, en effet, on fait digérer sa solution, acidulée par l'acide sulfurique, avec du zinc granulé, la réaction suivante s'accomplit :

$$P(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3Br + 2H = P(C^4H^5)^4Br + HBr.$$

Les alcalis caustiques donnent dans la solution de ce bromure un précipité cristallin, et ne le modifient qu'après un contact prolongé. La nature de l'altération subie n'a pas été déterminée.

Lorsqu'on étudie l'action de l'ammoniaque, on remarque qu'il se produit un dégagement de chaleur considérable : il se forme un composé azophosphoré qu'on peut représenter par les formules suivantes :

$$\text{En éq.}\quad PAzH^3(C^4H^5)^3(C^4H^4)Br^2$$

$$\text{En at.}\quad \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3P \\ H^3Az\end{matrix}\right]'' Br^2.$$

Si, au lieu de l'ammoniaque, on fait agir une monamine, par exemple l'éthylamine, on obtiendra le composé phosphoammonique suivant :

$$PAzH^2(C^4H^5)^4(C^4H^4)Br^2$$

avec la diéthylamine,

$$PAzH(C^4H^5)^3(C^4H^4)Br^2\,;$$

avec la triéthylamine,

$$PAz(C^4H^5)^6(C^4H^4)Br^2.$$

Ces dernières réactions ont été réalisées aussi avec les phosphines. Le bromure bromélhylique traité par la triéthylphosphine donne le composé

$$P^2(C^4H^5)^6(C^4H^4)Br^2.$$

L'action des sels d'argent est remarquable; fait-on agir le nitrate d'argent en liqueur alcaline, il y a précipitation immédiate et complète de la totalité du brome; cette action s'exerce-t-elle dans un milieu acide ou même neutre, la précipitation est lente et toujours incomplète, même en faisant bouillir la solution du bromure en présence du nitrate d'argent.

Quand la réaction s'opère à froid, il s'effectue une double décomposition dans laquelle la moitié du brome seulement entre en réaction. C'est sur cette propriété qu'est basée la préparation des divers sels de brométhyltriéthylphosphonium.

L'oxyde d'argent fraîchement précipité élimine tout le brome de ce composé, et il y a formation d'un hydrate de phosphonium d'après l'équation

$$P(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3Br + 2AgO + H^2O^2$$
$$= 2AgBr + P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3OHO.$$

transformable en hydrate d'oxyde de vinyltriéthylphosphonium (voir page 327).

L'acétate d'argent n'agit pas de la même manière que les autres sels argentiques (voir page 328); il y a dans ce cas élimination de tout le brome et formation d'acétate de vinyltriéthylphosphonium :

$$P(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3Br + 2C^4H^3AgO^4$$
$$= 2AgBr + C^4H^4O^4 + C^4H^3[P(C^2H^3)(C^4H^5)^3]O^4.$$

DÉRIVÉS DU BROMÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

Nous avons vu plus haut que d'une façon générale on les obtient en traitant le bromure bromélhylique par les sels d'argent; le nouveau sel formé s'unit avec un excès de sel d'argent pour donner une combinaison double.

CHLORURE DE BROMÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

$$\text{Form.}\begin{cases}\text{Éq. } P(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3Cl\\ \text{At. } P\begin{cases}C^2H^4Br\\ (C^2H^5)^3\\ Cl.\end{cases}\end{cases}$$

Il s'obtient en faisant digérer le bromure avec du chlorure d'argent.

Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise difficilement.

Traité par le bichlorure de platine, il donne un précipité jaune orangé de *chloroplatinate*,

$$[P(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3Cl]^2PtCl^4.$$

Ce chlorure double, peu soluble dans l'eau froide, l'est davantage dans l'eau bouillante; on peut facilement le faire recristalliser sans qu'il se décompose, et on l'obtient parfois en belles aiguilles qui appartiennent au système monoclinique (Q. Sella).

Le chlorure d'or donne aussi un *chloraurate*,

$$P(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3Cl.AuCl^3,$$

cristallisé en aiguilles d'un jaune pâle, faiblement solubles dans l'eau froide.

IODURE DE BROMÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHONIUM

$$\text{Form.}\left\{\begin{array}{l}\text{Éq. } P\,(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3.I\\ \text{At. } P\left\{\begin{array}{l}C^2H^4Br\\ (C^2H^5)^3\\ I.\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Il y a production de ce sel lorsque l'on traite le sulfate par l'iodure de baryum. Il cristallise en lamelles nacrées peu solubles dans l'eau.

NITRATE DE BROMÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

On le prépare au moyen du bromure et du nitrate d'argent.

Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

SULFATE DE BROMÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

La préparation s'effectue de la façon suivante :

On traite le bromure de brométhyltriéthylphosphonium par le sulfate d'argent, puis dans le mélange on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré; le sel double formé est détruit, l'acide sulfurique mis en liberté par l'hydrogène sulfuré se combine au phosphonium. On précipite le sulfate ainsi formé en concentrant la liqueur, puis en ajoutant de l'alcool et de l'éther.

Ce sel se présente sous la forme de longues aiguilles blanches, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther.

OXÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

Formules $\left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. } P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3 \\ \text{At. } P \left\{ \begin{array}{l} C^2H^4OH \\ (C^2H^5)^3 \end{array} \right. \end{array} \right.$

Syn. Hydroxéthylène-triéthylphosphonium.

HYDRATE D'OXYDE D'OXÉTHYLMÉTHYLPHOSPHONIUM.

Form. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. } P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3O,HO \\ \text{At. } P(C^2H^5O)(C^2H^5)^3OH. \end{array} \right.$

Cet hydrate prend naissance, ainsi qu'il a été dit, lorsqu'on fait digérer le bromure de brométhyltriéthylphosphonium avec de l'eau et de l'oxyde d'argent.

On le sépare en traitant la solution par la potasse; il vient alors surnager en gouttelettes huileuses qu'il est facile de recueillir et qu'on sèche sous une cloche en présence de l'acide sulfurique.

Propriétés. — Ce corps se présente sous la forme d'une masse sirupeuse absorbant l'humidité avec une extrême rapidité. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en donnant de l'oxyde de triéthylphosphine et de l'éthylène :

$$P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3O,HO = P(C^4H^5)^3O^2 + C^4H^4 + H^2O^2.$$

Avec la solution neutralisée par les acides iodhydrique, bromhydrique, chlorhydrique, on obtient les sels suivants :

IODURE D'HYDROXÉTHYLÈNE TRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

$$P(C^4H^2O^5)(C^4H^5)^3I.$$

On l'obtient en neutralisant l'hydrate par l'acide iodhydrique; par évaporation, on obtient de très beaux cristaux.

Ce sel est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, très peu soluble dans l'éther. Chauffé à 100°, il se décompose partiellement et se colore en jaune.

BROMURE D'HYDROXÉTHYLÈNE TRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

$$P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3Br.$$

Il est extrêmement soluble et cristallise difficilement.

Il produit facilement un sel double avec le bromure de zinc.

Le perchlorure de phosphore le transforme en bromure de chloréthylène-triéthylphosphonium.

CHLORURE D'OXÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

$$P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3Cl.$$

Ce sel s'obtient difficilement cristallisé; il est très soluble, et donne avec le chlorure de zinc une combinaison double.

Quand on le traite par le pentabromure de phosphore, il y a élimination de l'oxygène du phosphonium et régénération du bromure brométhylique primitif:

$$P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3Cl + PBr^5 = P(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3Cl + PBr^3O^2 + HBr.$$

Le perchlorure de phosphore donne un chlorure chloréthylique.

Le chlorure d'oxéthyltriéthylphosphonium se combine au dichlorure de platine et au chlorure d'or.

Le *chloroplatinate* $[P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3Cl]^2PtCl^4$, se présente sous la forme de cristaux octaédriques très petits d'une couleur orangée, appartenant au système cubique. Il est assez soluble dans l'eau.

Le *chloraurate*, $P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3Cl.AuCl^3$, cristallise en aiguilles d'un jaune d'or. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout très facilement dans l'eau bouillante.

ACTION DU CHLORURE D'ÉTHYLÈNE SUR LA TRIÉTHYLPHOSPHINE.

CHLORURE DE CHLORÉTHYLÈNE-TRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \; . \; P(C^4H^4Cl)(C^4H^5)^3Cl \\ \text{Atom.} \; . \; P \begin{cases} C^2H^4Cl \\ (C^2H^5)^3 \end{cases} Cl \end{cases}$$

Ce corps résulte de l'action du chlorure d'éthylène sur la triéthylphosphine; il se forme en même temps un composé diphosphonique dont la proportion est d'autant plus grande que la chaleur a été plus élevée.

Pour le préparer, on met en contact pendant plusieurs jours la triéthylphosphine avec un très grand excès de chlorure d'éthylène; il se dépose des aiguilles blanches formées d'un mélange des chlorures mono et diphosphoniques; on les dissout dans l'eau, puis on traite par le dichlorure de platine: il se forme un précipité mixte formé d'une poudre jaune, et d'étoiles cristallines jaune orangé foncé. Ces dernières sont isolées mécaniquement par un rinçage à l'eau, elles constituent le chlorure

de chloréthylène-triéthylphosphonium. On les purifie par une seconde cristallisation.

Ce corps jouit de propriétés analogues à celles du bromure correspondant.

ACTION DE L'IODURE D'ÉTHYLÈNE SUR LA TRIÉTHYLPHOSPHINE.

La réaction qui s'établit quand on met ces deux corps en présence est extrêmement violente; l'iodure est décomposé, il se dégage de l'éthylène, et l'iode se combine avec la base phosphorée directement.

Lorsque l'on opère en dissolution alcoolique, il se forme une masse cristalline composée presque exclusivement d'iodhydrate de triéthylphosphine,

$$P(C^4H^5)^3 + C^4H^4I^2 = P(C^4H^5)^3HI + C^4H^3I.$$

L'existence du composé C^4H^3I n'a pas été démontrée spécialement par Hofmann. En outre, ce savant pense que dans la réaction, les iodures mono et diphosphoniques suivants prennent naissance :

$$P(C^4H^4I)(C^4H^5)^3I$$
$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6I^2.$$

La quantité formée serait très faible et n'a pu permettre de les isoler.

ACTION DES CHLORURES, BROMURES ET IODURES DE PROPYLÈNE ET D'AMYLÈNE.

Les réactions qui se produisent ne sont pas aussi simples qu'avec les composés éthyléniques. Même à la température ordinaire, les produits qui ont pris naissance se transforment, surtout avec le chlorure d'amylène, et au lieu d'obtenir des diphosphoniums, on obtient une quantité considérable de bromure de triéthylphosphonium, résultant de leur décomposition.

Hofmann a réussi cependant à isoler au moyen de la baryte des bases phosphorées à l'état d'iodures cristallisés, mais elles n'ont pas été étudiées.

ACTION DU TOLUÈNE BICHLORÉ SUR LA TRIÉTHYLPHOSPHINE.

Le toluène bichloré, préparé au moyen du perchlorure de phosphore et de l'aldéhyde benzoïque, appelé aussi *chlorure de benzylène*, n'exerce que peu d'action sur la triéthylphosphine, à la température ordinaire et même à 100°. Mais si l'on fait réagir les deux corps vers 130° en liqueur alcoolique, on obtient une masse cristalline composée surtout de chlorure de triéthylphosphonium.

En éliminant la triéthylphosphine par la baryte et l'éther, il reste un liquide qui, après avoir été traité par l'oxyde d'argent, présente une réaction excessivement

alcaline. Cette liqueur, neutralisée par l'acide chlorhydrique, puis traitée par le dichlorure de platine, donne un précipité cristallin qui est le chloroplatinate de benzyltriéthylphosphonium,

$$[P(C^{14}H^7)(C^4H^5)^3Cl]^2PtCl^4.$$

Hofmann suppose que dans l'action du toluène bichloré sur la triéthylphosphine il se forme de l'oxyde de triéthylphosphine, du chlorure de triéthylphosphonium et du chlorure de benzyltriéthylphosphonium (voir page 328).

En outre, il indique comme probable la formation d'un diphosphonium que l'eau et l'excès de base phosphorée décomposeraient très rapidement dans les composés désignés :

$$3P(C^4H^5)^3 + C^{14}H^6Cl^2 + H^2O^2 = P(C^4H^5)^3O^2 + PH(C^4H^5)^3Cl + P(C^{14}H^7)(C^4H^5)^3Cl.$$
$$2P(C^4H^5)^3 + C^{14}H^6Cl^2 = P^2(C^{14}H^6)(C^4H^5)^6Cl^2. \quad \text{(Hofmann.)}$$

2° Dérivés diphosphoniques.

CHLORURE D'ÉTHYLÈNE-HEXÉTHYLE-DIPHOSPHONIUM.

$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6Cl^2.$$

On l'obtient.

1° En saturant l'hydrate par l'acide chlorhydrique;

2° En faisant digérer le bromure ou l'iodure diphosphonique avec le chlorure d'argent;

3° Par l'action du dichlorure d'éthylène sur la triéthylphosphine en excès.

Propriétés. — Il se présente en lamelles cristallines nacrées, très déliquescentes, qui peuvent être chauffées jusqu'à 300° sans se décomposer. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Lorsqu'on traite sa solution aqueuse par la potasse, il est précipité sans avoir subi de modification.

Il donne facilement des sels doubles bien cristallisés. Nous décrirons les suivants :

Chloroplatinate :

$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6Cl^2,PtCl^4.$$

On l'obtient quand on traite le chlorure ci-dessus par le chlorure de platine.

Il se présente en cristaux prismatiques très petits, très peu solubles dans l'eau froide et même dans l'eau bouillante; il se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. Cette solution l'abandonne par le refroidissement en beaux cristaux brillants, d'une très belle couleur orangée.

Chloraurate :

$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6Cl^2,2AuCl^3.$$

Ce sel cristallise en belles aiguilles d'une teinte jaune d'or, très peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante.

Chloromercurate :

$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6Cl^2,3HgCl.$$

Il cristallise en lamelles ou en fines aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

BROMURE D'ÉTHYLÈNE-HEXÉTHYLE-DIPHOSPHONIUM.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.}\;\ldots\ldots & P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6Br^2\\ \text{Atom.}\;\ldots\ldots & \begin{array}{l}P\;\,(C^2H^5)^3\\ \quad C^2H^4,Br^2\\ P\;\,(C^2H^5)^3.\end{array}\end{array}\right.$$

Il y a formation de ce composé dans l'action du bromure d'éthylène sur la triéthylphosphine :

$$C^4H^4Br^2 + 2P(C^4H^5)^3 = P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6Br^2.$$

On peut aussi l'obtenir en traitant le bromure de brométhyltriéthylphosphonium par une nouvelle quantité de base phosphorée:

$$P(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3Br + P(C^4H^5)^3 = P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6Br^2. \qquad \text{(Hofmann.)}$$

Préparation. — Le bromure monophosphonique se prête très bien à la préparation de ce corps. On le chauffe à 100° pendant quelques secondes avec de la triéthylphosphine et de l'alcool. Il se dégage dans la combinaison beaucoup de chaleur.

Ce composé peut aussi s'obtenir au moyen de l'hydrate dérivé de l'iodure, hydrate que l'on obtient très facilement comme il sera indiqué plus loin. Dans ce cas on sature simplement l'hydrate par l'acide bromhydrique.

Propriétés. — Le bromure d'éthylène-hexéthyle-diphosphonium cristallise en aiguilles inaltérables à l'air; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther. Sa solubilité dans les deux premiers véhicules est beaucoup plus considérable que celle du composé monophosphonique.

Lorsqu'on ajoute de l'eau bromée à la solution aqueuse de ce sel, il se dépose

de suite des cristaux d'un polybromure peu stable, ayant la forme de longues aiguilles.

Les sels d'argent agissent facilement sur le dibromure ; il en résulte des combinaisons doubles desquelles on ne peut retirer que difficilement le nouveau sel formé. Quand on fait agir l'oxyde en présence de l'eau, on obtient l'hydrate :

$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6Br^2 + 2H^2O^2 = 2HBr + P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6O^2,H^2O^2.$$

FLUORURE D'ÉTHYLÈNE-HEXÉTHYLE-DIPHOSPHONIUM.

$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6Fl^2.$$

C'est une masse incolore, sirupeuse, non cristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

IODURE D'ÉTHYLÈNE-HEXÉTHYLE-DIPHOSPHONIUM.

$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6I^2.$$

Il résulte de l'action de l'acide iodhydrique sur l'hydrate diphosphonique. C'est en partant de ce composé qu'on a obtenu la plupart des sels de diphosphonium.

Pour le préparer, on utilise les eaux mères résultant de la préparation du bromure de brométhyltriéthylphosphonium. Traitées par l'oxyde d'argent, elles donnent un mélange d'hydrate du diphosphonium et d'hydrate du monophosphonium oxéthylique. On les transforme en iodures, et l'iodure diphosphonique, peu soluble dans l'eau froide, se sépare en cristaux presque purs anhydres. On les amène à l'état de pureté parfaite par plusieurs cristallisations successives.

L'iodure d'éthylène-hexéthyle-diphosphonium se présente sous la forme de cristaux en aiguilles appartenant au système orthorhombique (Q. Sella), fusibles à 231°. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide ; il est peu soluble dans l'alcool, et pas du tout dans l'éther. Il est insoluble dans la potasse même très étendue.

Chauffé à l'air, il se décompose déjà à 100° ; si on le distille avec un excès de baryte caustique dans une atmosphère d'hydrogène, « il y a formation de triéthylphosphine et d'oxyde d'éthylène ? » (Hofmann.)

$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6I^2 + 2BaO = 2BaI + 2P(C^4H^5)^3 + C^4H^4O^2.$$

Le diiodure d'éthylène-hexéthyle-diphosphonium s'unit facilement aux iodures métalliques pour donner des sels doubles.

La solution exposée à la lumière s'altère à la longue, devient jaune, puis brune, et laisse déposer des flocons rougeâtres.

CYANURE D'ÉTHYLÈNE-HEXÉTHYLE-DIPHOSPHONIUM.

Form. { Équiv. $P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6 2C^2Az$
Atom. $P^2 \begin{cases} C^2H^4 \\ (C^2H^5)^6(CAz)^2. \end{cases}$

Ce sel s'obtient :

1° En traitant la solution aqueuse de l'hydrate par l'acide cyanhydrique ;

2° Par l'action du disulfocyanate d'éthylène sur la triéthylphosphine en solution éthérée :

$$C^4H^4(C^2AzS^2)^2 + 3P(C^4H^5)^3 = P(C^4H^5)^3S^2 + P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6.2C^2Az.$$

(Hofmann.)

La réaction est extrêmement vive, il faut opérer à froid.

HYDRATE D'ÉTHYLÈNE-HEXÉTHYLE-DIPHOSPHONIUM.

Form. { Équiv. $P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6O^2,H^2O^2$
Atom. $\begin{matrix} P \\ P \end{matrix} \begin{cases} (C^2H^5)^3 \\ C^2H^4.(OH)^2 \\ (C^2H^5)^3. \end{cases}$

On l'obtient en décomposant le dibromure ou le diiodure diphosphonique par l'oxyde d'argent et l'eau.

On ajoute à la solution de l'iodure, dans l'alcool aqueux, de l'oxyde d'argent récemment précipité ; il se forme d'abord un précipité cristallin qui est une combinaison double d'iodure d'argent et de diiodure ; par une nouvelle addition d'oxyde, on obtient l'hydrate en solution. On évapore celle-ci dans le vide en présence de l'acide sulfurique, puis, quand elle est arrivée à consistance sirupeuse, on ajoute de la potasse, et l'hydrate se rassemble à la surface en gouttelettes huileuses.

Propriétés. — Ce corps est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution absorbe rapidement l'acide carbonique quand elle est exposée à l'air ; soumise à l'ébullition, et même à une température de 150°, elle n'éprouve aucune décomposition.

L'action de la chaleur est remarquable, la décomposition commence à 160° et est complète vers 250°. Il se forme d'abord de l'oxyde de triéthylphosphine et de l'hydrate d'oxyde de tétréthylphosphonium :

$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6O^2,H^2O^2 = P(C^4H^5)^3O^2 + P(C^4H^5)^4O,HO.$$

Ce dernier se décompose ensuite en oxyde de triéthylphosphine et hydrure d'éthylène :

$$P(C^4H^5)^4O,HO = P(C^4H^5)^3O^2 + C^4H^6.$$

Une autre partie de l'hydrate se décompose en hydrate d'oxyde d'hydroxéthylène-triéthylphosphonium et triéthylphosphine :

$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6O^2,H^2O^2 = P(C^4H^5)^3 + P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3O,HO\ ;$$

il y a ensuite formation d'un hydrate vinylique par perte d'eau :

$$P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3,O,HO = H^2O^2 + P(C^4H^3)(C^4H^5)^3O,HO,$$

lequel donne vers la fin de la réaction de l'éthylène et de l'oxyde de triéthylphosphine :

$$P(C^4H^3)(C^4H^5)^3O,HO = P(C^4H^5)^3O^2 + C^4H^4.$$

La solution de l'hydrate de diphosphonium se comporte avec les dissolutions métalliques comme les alcalis fixes. A peu d'exceptions près, ses réactions sont celles d'une solution de potasse ; avec les sels de zinc, d'antimoine (minimum), d'étain (maximum), les précipités produits sont insolubles dans un excès d'hydrate d'éthylène-hexéthyle-diphosphonium.

Le soufre et l'iode se dissolvent dans cette base. Le phosphore y est insoluble.

DISULFHYDRATE D'HEXÉTHYLÈNE-ÉTHYLE-DIPHOSPHONIUM.

$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^6S^2,H^2S^2.$$

Ce composé se prépare en saturant la solution aqueuse de l'hydrate diphosphonique par l'acide sulfhydrique.

C'est une masse gommeuse qui s'oxyde facilement au contact de l'air pour donner le sulfate.

Disulfocyanate.

On l'obtient en traitant le biiodure par le sulfocyanate d'argent. Il est cristallisé, soluble dans l'eau et l'alcool.

Carbonate.

Masse à structure légèrement cristalline. Sa solution est alcaline.

Phosphate.

On l'obtient au moyen de l'iodure diphosphonique et du phosphate d'argent.

C'est un sel difficilement cristallisable, même en présence d'un excès d'acide phosphorique.

Sulfate.

C'est un sel cristallin, extrêmement déliquescent.

Chromate.

On l'obtient par la saturation de la base libre avec l'acide chromique pur.

Il se présente sous la forme d'aiguilles groupées en étoiles très solubles. Un excès d'acide chromique empêche le sel de cristalliser.

Nitrate.

Ce sel se présente sous la forme de cristaux en lamelles inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, et insolubles dans l'éther.

On obtient une combinaison double, cristallisable en aiguilles, quand on traite la solution aqueuse par le bichlorure de mercure.

Perchlorate.

On l'obtient en neutralisant l'hydrate par l'acide perchlorique.

Il cristallise en magnifiques aiguilles, ayant parfois plusieurs centimètres de longueur. L'action prolongée de l'eau bouillante ne le décompose pas. Chauffé au delà de 100°, il se décompose en détonant légèrement.

Iodate.

Il se prépare avec la base libre et l'acide iodique. Il cristallise difficilement.

Oxalates.

On obtient une masse cristalline avec la solution aqueuse de la base rendue neutre ou acide avec l'acide oxalique.

Tartrate.

Il est très soluble dans l'eau, et difficilement cristallisable.

Picrate.

On obtient immédiatement ce sel sous la forme d'un précipité jaune cristallin quand on verse dans la solution aqueuse de l'hydrate une solution d'acide picrique. Si l'on chauffe la solution alcaline, il se sépare en belles aiguilles pendant le refroidissement.

DÉRIVÉS DIPHOSPHONIQUES MIXTES.

BROMURE D'ÉTHYLÈNE-TRIMÉTHYLE-TRIÉTHYLE-PHOSPHONIUM.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Éq.} & P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^3(C^2H^3)^3Br^2 \\ \text{At.} & \begin{matrix} P\left\{ (C^2H^5)^3 \right. \\ C^2H^4 \\ P\left\{ (CH^3)^3 \right. \end{matrix} , Br^2 \end{cases}$$

On le prépare en faisant agir à une température de 50° à 60° la triméthylphosphine sur le bromure de brométhyltriéthylphosphonium.

Les propriétés sont analogues à celles du bromure éthylique. Il est cependant un peu plus soluble.

Cette remarque s'applique à tous les sels de ce diphosphonium et spécialement à l'iodure.

HYDRATE D'ÉTHYLÈNE-TRIMÉTHYLE-TRIÉTHYLE-DIPHOSPHONIUM.

$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^3(C^2H^3)^3O^2, H^2O$$

Il s'obtient en traitant le bromure précédent par l'oxyde d'argent et l'eau.

Neutralisé par l'acide chlorhydrique, il donne le chlorure qui, traité par le bichlorure de platine, fournit le *chloroplatinate*

$$P^2(C^4H^4)(C^4H^5)^5(C^2H^3)^3Cl^2. PtCl^4$$

qui se sépare en écailles jaune pâle.

Composés de paradiphosphonium.

Sous ce nom, Hofmann a décrit une série de composés isomères avec ceux qui viennent d'être décrits ; le nom de paradiphosphonium n'indique pas de quelle nature est cette isomérie, il rappelle simplement qu'il existe des différences entre ces composés.

Lorsque l'on distille de l'hydrate d'oxyde d'éthylène-hexéthyle-diphosphonium dans un courant de gaz hydrogène, il arrive un moment où le résidu qui se trouve dans la cornue, neutralisé par l'acide chlorhydrique, donne avec le bichlorure de platine non plus un précipité jaune orangé cristallin, mais un précipité sale, jaune clair, qui, examiné au microscope, ne présente pas de structure cristalline.

Le même phénomène se remarque avec l'hydrate d'oxyde d'hydroxéthylène-triéthylphosphonium quand on le soumet à l'action de la chaleur dans les mêmes conditions.

Enfin on peut obtenir des composés paradiphosphoniques lorsque l'on fait digérer entre 160° et 180°, pendant plusieurs jours, du bromure de vinyle avec de la triéthylphosphine.

Le sel platinique, obtenu comme il vient d'être dit, ne diffère pas seulement par ses propriétés physiques du chloroplatinate normal, il est facilement soluble à froid dans l'acide chlorhydrique dilué, il est soluble dans l'eau bouillante, et se dépose de nouveau par le refroidissement à l'état amorphe.

Ce chloroplatinate, transformé en hydrate, donne une série de sels qui sont amorphes, mais se transforment à la longue en composés diphosphoniques ordinaires.

3° Dérivés tri et tétraphosphoniques.

Action de l'iodoforme, du bromoforme et du chloroforme sur la triéthylphosphine.

Il se produit une réaction extrêmement violente quand on fait réagir l'iodoforme sur la base phosphorée. Afin d'éviter l'inflammation de la matière, on opère à la température ordinaire et avec de très petites quantités.

Le résultat de la réaction est une masse jaunâtre visqueuse qui, traitée par l'alcool, se transforme en une substance blanche cristalline qui est un *iodure triphosphonique* de formule suivante :

$$P^3(C^2H)(C^4H^5)^9I^3.$$

Ce corps est soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, difficilement soluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse est précipitée par l'iodure de zinc; il se dépose un sel double cristallin.

Avec le dichlorure de platine, on obtient un chloroplatinate, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant :

$$[P^3(C^2H)(C^4H^5)^9Cl^3]^2 3PtCl^4.$$

Avec les sels d'argent, on obtient aussi des sels cristallisés triatomiques correspondants.

L'oxyde d'argent en présence de l'eau ne donne pas l'hydrate correspondant; le groupement triphosphonique est détruit, et on obtient de l'oxyde de triéthylphosphine et de l'hydrate d'oxyde de méthyltriéthylphosphonium :

$$P^3(C^2H)(C^4H^5)^9I^3 + 3AgO + 3HO = 3AgI + P(C^2H^3)(C^4H^5)^3O,HO + 2[P(C^4H^5)^3O^2]$$

(Hofmann).

Le chloroforme et le bromoforme donnent avec la triéthylphosphine des chlorures et bromures triphosphoniques analogues à l'iodure qui vient d'être décrit.

Action du tétrachlorure de carbone sur la triéthylphosphine.

Le chlorure de carbone réagit énergiquement sur la triéthylphosphine; il se produit, quand on le verse goutte à goutte dans cette dernière, un sifflement analogue à celui qui accompagne l'immersion du fer rougi dans l'eau. Il est prudent d'opérer dans des vases remplis d'acide carbonique et avec les liquides dissous dans l'éther anhydre.

Le produit de la réaction est une substance cristalline blanche qui absorbe rapidement l'humidité.

Il est difficile d'isoler le produit résultant de l'action directe du chlorure de

carbone sur la triéthylphosphine ; Hofmann pense qu'il est formé par un mélange des deux chlorures suivants :

Tétrachlorure de carbo-dodécaéthyltétraphosphonium :

(1) $$P^4(C^2)(C^4H^5)^{12}Cl^4$$

et trichlorure de chlorocarbo-nonéthyltriphosphonium :

(2) $$P^3(C^2Cl)(C^4H^5)^9Cl^3.$$

Lorsqu'on met le composé obtenu en présence de l'eau, il se dégage une quantité de chaleur considérable et l'on constate dans les produits de décomposition la présence de l'oxyde de triéthylphosphine, du chlorure de chlorométhylène-triéthylphosphonium et du triphosphonium étudié ci-dessus.

Les équations suivantes, en expliquant la formation de ces composés, rendent compte de l'action de l'eau sur le tétrachlorure et le trichlorure chlorocarboné ;

(1) $$P^4(C^2)(C^4H^5)^{12}Cl^4 + H^2O^2 = (P^3(C^2H)(C^4H^5,^9Cl^3 + P(C^4H^5)^3O^2 + HCl$$

(2) $$P^3(C^2Cl)(C^4H^5)^9Cl^3 + 2H^2O^2 = P(C^2H^2Cl)(C^4H^5)^3Cl + 2P(C^4H^5)^3O^2 + 2HCl$$

§ 2.

Composés phosphammoniques.

L'étude de ces composés à la fois azotés et phosphorés a été faite par Hofmann. Ils résultent de l'action de l'ammoniaque ou des ammoniaques composées sur le bromure de brométhyltriéthylphosphonium.

Action de l'ammoniaque.

HYDRATE D'ÉTHYLÈNE-TRIÉTHYLPHOSPHAMMONIUM.

Form. Éq. $PAzH^3(C^4H^4)(C^4H^5)^3O^2,H^2O^2$

Form. At. $P\left\{(C^2H^5)^3\right.$, $C^2H^4(OH)^2$, $Az\left\{H^3\right.$

Le bromure de brométhyltriéthylphosphonium et l'ammoniaque, dissous dans l'alcool, réagissent vivement l'un sur l'autre et donnent le *bromure d'éthylène triéthylphosphammonium*.

En chauffant à 100°, pendant une demi-heure environ, la transformation est complète et en évaporant pour chasser l'alcool et l'ammoniaque, il reste une masse cristalline déliquescente qui, traitée par l'oxyde d'argent et l'eau, donne l'hydrate d'oxyde d'éthylène-triéthylphosphammonium. On le sépare de sa solution aqueuse

en traitant celle-ci par la potasse; l'hydrate vient surnager à la surface en gouttelettes huileuses.

Ce composé possède une réaction alcaline puissante, il se comporte avec les sels métalliques de la même façon que l'hydrate de diphosphonium.

Lorsqu'on cherche à le distiller, il se décompose entièrement; il se dégage de l'ammoniaque, et de l'hydrate de vinyltriéthylphosphonium prend naissance :

$$PAzH^3(C^4H^4)(C^4H^5)^3O^2,H^2O^2 = AzH^3 + H^2O^2 + P(C^4H^3)(C^4H^5)^3O,HO.$$

Neutralisé par les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, il donne des sels solubles cristallisant moins facilement que les sels diphosphoniques, et qui sont aussi moins stables que ces derniers.

Le chlorure traité par le dichlorure de platine donne le sel double

$$PAzH^3(C^4H^4)(C^4H^5)^3Cl^2.PtCl^4$$

cristallisé en prismes jaune pâle appartenant au système orthorhombique, peu solubles dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

On connaît aussi un *chloraurate*

$$PAzH^3(C^4H^4)(C^4H^5)^3Cl^2.2AuCl^3$$

cristallisé en belles aiguilles jaune d'or, très peu solubles dans l'eau.

Action de la monométhylamine.

BROMURE D'ÉTHYLÈNE-MÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHAMMONIUM.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \dots & PAzH^2(C^4H^4)(C^4H^5)^3(C^2H^3)Br^2\\ \text{Atom.} \dots & \left.\begin{cases}P\begin{cases}(C^2H^5)^3\\ C^2H^4\end{cases}\\ Az\begin{cases}CH^3\\ H^2\end{cases}\end{cases}\right\}Br^2\end{cases}$$

Ce composé s'obtient en faisant digérer ensemble le bromure de brométhylènetriéthylphosphonium avec la méthylamine.

L'hydrate correspondant,

$$PAzH^2(C^4H^4)(C^4H^5)^3(C^2H^3)O^2,H^2O^2,$$

neutralisé par l'acide chlorhydrique, donne avec le dichlorure de platine un *chloroplatinate* peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante.

Action de la diméthylamine.

Avec la diméthylamine il y a formation de *composés d'éthylène-diméthyltriéthylphosphammonium :*

En équiv. $[PAzH(C^4H^4)(C^2H^3)^2(C^4H^5)^3]$

En atom. $\left[P \begin{cases} (C^2H^5)^3 \\ C^2H^4 \end{cases} \; Az \begin{cases} (CH^3)^2 \\ H \end{cases} \right]$

Action de la triméthylamine.

Il y a formation de *composés d'éthylène-triméthyltriéthylphosphammonium.*

BROMURE D'ÉTHYLÈNE-TRIMÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHAMMONIUM.

Formules { Équiv. . . . . $PAz(C^4H^4)(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3Br^2$

Formules { Ato . . . . . . $\begin{cases} P \begin{cases} (C^2H^5)^3 \\ C^2H^4\,Br^2 \end{cases} \\ Az \; (CH^3)^3 \end{cases}$

On prépare ce corps en traitant le bromure de brométhylène-triéthylphosphonium par la triméthylamine.

L'*hydrate* correspondant est obtenu au moyen de l'oxyde d'argent. C'est un corps huileux, jouissant de propriétés alcalines très prononcées.

Lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine, on obtient un précipité de *chloroplatinate*

$$PAz(C^4H^4)(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3Cl^2,PtCl^4$$

cristallisé en très beaux prismes d'une couleur jaune d'or.

Action de la monéthylamine.

HYDRATE D'ÉTHYLÈNE-TÉTRÉTHYLPHOSPHAMMONIUM.

Formules
- Équiv. . . . . $PAzH^2(C^4H^5)^4(C^4H^4)O^2,H^2O^2$
- Atom. . . . . $\left\{ \begin{array}{l} P \left\{ \begin{array}{l} (C^2H^5)^3 \\ C^2H^4 \end{array} \right. \\ Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^5. \\ H^2 \end{array} \right. \end{array} \right. (H^2O^2)$

On prépare ce corps en traitant le bromure de brométhyltriéthylphosphonium par l'éthylamine.

La combinaison se fait avec un grand dégagement de chaleur. Le produit de la réaction traité par l'oxyde d'argent donne l'hydrate, qui se rassemble en gouttelettes à la surface en évaporant la solution.

Ce composé a une consistance huileuse, il est très caustique ; il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool. La chaleur le décompose comme le composé dérivé de l'ammoniaque.

Neutralisé par l'acide iodhydrique, il donne un *iodure* qui cristallise en belles aiguilles blanches, très solubles dans l'eau et l'alcool faible, peu solubles dans l'alcool absolu, et insolubles dans l'éther.

Le *chlorure* donne avec le sel de platine un chloroplatinate parfaitement cristallisé,

$$PAzH^2(C^4H^4)(C^4H^5)^4Cl^2,PtCl^4$$

soluble dans l'eau bouillante.

Le *chloraurate* est en aiguilles jaune d'or difficilement solubles.

Action de la diéthylamine.

BROMURE D'ÉTHYLÈNE-PENTÉTHYLPHOSPHAMMONIUM.

Formules
- Équiv. . . . . $PAzH(C^4H^4)(C^4H^5)^5Br^2$
- Atom . . . . . $\left\{ \begin{array}{l} P \left\{ \begin{array}{l} (C^2H^5)^3 \\ C^2H^4 \end{array} \right. \\ Az \left\{ \begin{array}{l} (C^2H^5)^2 \\ H \end{array} \right. \end{array} \right. Br^2$

Ce produit résulte de l'action de la diéthylamine sur le bromure de brométhylphosphonium triéthylique. Traité par l'oxyde d'argent, il donne l'hydrate correspondant.

Le *chloroplatinate* est cristallisé en belles lames rectangulaires.

Action de la triéthylamine.

Le résultat de la réaction devrait être du *bromure d'éthylphosphammonium*

$$PAz(C^4H^4)(C^4H^5)^6,Br^2$$

en atomes :

$$\begin{matrix} P \\ Az \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} (C^2H^5)^3 \\ C^2H^4,Br^2 \\ (C^2H^5)^3. \end{matrix} \right.$$

Mais l'hydrate obtenu au moyen de l'oxyde d'argent donne avec le bichlorure de platine un chloroplatinate en octaèdres que l'analyse a démontré être le sel de platine de l'hydroxéthylène-triéthylphosphonium. Ce dérivé oxéthylique doit se former d'après l'équation

$$P(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3Br + Az(C^4H^5)^3 + H^2O^2 = P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^3Br + AzH(C^4H^5)^3Br.$$

Lorsqu'on fait agir les deux corps à l'état anhydre, on observe une réaction seulement vers 130°, mais il ne se forme pas de composés phosphammoniques; il est probable qu'il y a production de bromure vinylique (Hofmann).

§ 3.

Composés phospharsoniques.

ACTION DE LA TRIÉTHYLARSINE SUR LE BROMURE DE BROMÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

Lorsque l'on fait agir la triéthylarsine sur le bromure de brométhyltriéthylphosphonium, on observe une réaction analogue à celle qui résulte du traitement de la triéthylphosphine par le même bromure.

Le corps qui prend naissance est le *bromure d'éthylène-hexéthylphospharsonium*,

$$PAs(C^4H^4)(C^4H^5)^6,Br^2.$$

Ce composé est cristallisé, il est soluble dans l'eau ; traité *à froid* par l'eau et l'oxyde d'argent, il donne l'hydrate correspondant. A la *température de* 100°, on n'obtient pas d'hydrate phospharsonique ; ce corps se dédouble en hydrate d'oxéthyltriéthylphosphonium et triéthylarsine,

$$PAs(C^4H^4)(C^4H^5)^6O^2,H^2O^2 = As(C^4H^5)^3 + P(C^4H^5O^2)(C^4H^5)^2O,HO.$$

On observe en outre que les parois du ballon dans lequel s'effectue la réaction sont tapissées d'oxyde de triéthylarsine.

HYDRATE D'ÉTHYLÈNE-HEXÉTHYLPHOSPHARSONIUM.

Formules { Équiv. . . . . $PAs(C^4H^4)(C^4H^5)^6O^2H^2O^2$
Atom. . . . . $\left\{\begin{matrix} P \left\{ (C^2H^5)^3 \right. \\ C^2H^4.\ (OH)^2 \\ As \left\{ (C^2H^5)^3 \right. \end{matrix}\right.$

On obtient ce corps en traitant le bromure précédent à froid par l'oxyde d'argent et l'eau.

Il possède les propriétés générales de l'hydrate diphosphonique déjà décrit, il donne une série de sels analogues à celle de ce dernier. Il est cependant à remarquer que tous ces composés sont beaucoup moins stables que les corps dérivés du diphosphonium.

L'hydrate phospharsonique saturé par l'acide chlorhydrique, puis traité par le dichlorure de platine, donne un précité de *chloroplatinate*,

$$PAs(C^4H^4)(C^4H^5)^6Cl^2,PtCl^4$$

très peu soluble dans l'eau, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant. Par le refroidissement il se dépose des prismes rouge orangé appartenant au système triclinique.

§ 4.

ACTION DE LA TRIÉTHYLSTIBINE.

Nous rapprocherons de l'action de la triéthylarsine celle de la triéthylstibine.

La triéthylstibine n'agit qu'à la longue et à une température assez élevée sur le bromure de brométhyltriéthylphosphonium. Dans les produits de la réaction qui sont assez complexes, il semble exister du *bromure d'un phosphostibonium* peu soluble; mais la faible quantité obtenue n'a pas permis d'en faire l'étude complète.

PROPYLPHOSPHINES.

Ces corps ont été préparés en partant de l'alcool isopropylique. Leur étude a été faite par Hofmann.

La préparation se fait de la même façon que pour les composés méthyliques et éthyliques. On opère dans un courant d'acide carbonique.

1° COMPOSÉS MONOPROPYLIQUES.

ISOPROPYLPHOSPHINE.

$$\text{Formule} \begin{cases} \text{Éq. } PH^2(C^6H^7) \\ \text{At. } PH^2(C^3H^7). \end{cases}$$

Ce corps s'obtient en faisant digérer, à 100°, 2 molécules d'éther isopropyliodhydrique, 2 molécules d'iodure de phosphonium et 1 molécule d'iodure de zinc.

Il se produit, dans la réaction, de la dipropylphosphine et de l'isopropylphosphine. On sépare cette dernière au moyen de l'eau. On peut, dans cette préparation, remplacer l'iodure d'isopropyle par l'éther allyliodhydrique (Hofmann).

L'isopropylphosphine est un liquide incolore, limpide, d'un pouvoir réfringent considérable et d'une odeur pénétrante, elle bout à 40° ; en été, elle s'enflamme spontanément. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, ainsi que dans les acides concentrés. Les sels sont décomposables par l'eau. Sa densité de vapeur, prise dans le vide, est égale à 38,8. L'isopropylphosphine est isomérique avec la triméthylphosphine. Le point d'ébullition des deux corps est le même; elle en diffère en ce qu'elle ne forme pas de composés cristallisés avec le soufre et le sulfure de carbone.

Acide isopropylphosphinique, $PH^2(C^6H^7)O^6$.

Pour préparer cet acide on fait agir, sur le chlorhydrate d'isopropylphosphine, l'acide azotique fumant. Il se forme en même temps un peu d'acide phosphorique, qu'on sépare de la façon suivante : On neutralise par un excès d'ammoniaque et on traite par l'acétate de plomb; l'acide phosphorique est précipité. On filtre, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur. Par filtration on obtient une solution d'acide propylphosphinique qui, évaporée, laisse l'acide libre. C'est un corps d'apparence cireuse, fusible entre 60 et 70°.

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Isopropylphosphinate d'argent, $PAg^2(C^6H^7)O^6$.

C'est un précipité blanc amorphe.

PHOSPHINES MIXTES.

MÉTHYLPROPYLPHOSPHINE.

$$\text{Formule} \begin{cases} \text{Éq. } PH(C^2H^3)(C^6H^7) \\ \text{At. } PH(CH^3)(C^3H^7), \end{cases}$$

Si l'on chauffe au bain-marie l'isopropylphosphine avec l'éther méthyliodhy-

drique, on obtient une phosphine secondaire, ou plutôt l'iodhydrate de méthylpropylphosphine :

$$C^2H^3I + C^6H^7.PH^2 = (C^2H^3)(C^6H^7)HP.HI.$$

La base libre bout à 79°. Sa densité de vapeur est égale à 45, elle s'oxyde très facilement.

PROPYLBUTYLPHOSPHINE.

Form. { Éq. $PH(C^6H^7)(C^8H^9)$
{ At. $PH(C^3H^7(C^4H^9)$.

On obtient l'iodhydrate en chauffant à 130° l'iodure d'isobutyle avec la propylphosphine.

La propylbutylphosphine est un liquide incolore qui bout vers 140°.

ÉTHYLPROPYLBUTYLPHOSPHINE.

Form. { Éq. $P(C^4H^5)C^6H^7)(C^8H^9)$
{ At. $P(C^2H^5)(C^3H^7)(C^4H^9)$.

L'iodhydrate s'obtient quand on traite le composé précédent par l'éther éthyliodhydrique. La base libre bout vers 190°. C'est un liquide très réfringent, s'oxydant très rapidement.

2° COMPOSÉS DIPROPYLIQUES.

DIPROPYLPHOSPHINE.

Form. { Éq. $PH(C^6H^7)^2$
{ At. $PH(C^3H^7)^2$.

Ce corps s'obtient avec le résidu de la préparation de l'isopropylphosphine; ce résidu n'est autre chose que l'iodhydrate de la base; on sépare cette dernière en traitant ce corps par la soude caustique. C'est un liquide incolore qui bout vers 118° en s'oxydant plus rapidement que la phosphine primaire. Sa densité de vapeur est égale à 58,5. La dipropylphosphine est insoluble dans l'eau, qu'elle surnage, elle est soluble dans l'alcool et l'éther. Les sels de cette base sont tous très solubles; elle est isomérique avec la triéthylphosphine.

Acide dipropylphosphinique, $PH(C^6H^7)^2O^4$.

Cet acide a une consistance oléagineuse, il est insoluble dans l'eau.

Le sel d'argent $PAg(C^6H^7)^2O$ est poisseux.

3° COMPOSÉS TRIPROPYLIQUES.

TRIPROPYLPHOSPHINE.

$$\text{Formule} \begin{cases} \text{Éq. } P(C^6H^7)^3 \\ \text{At. } P \begin{cases} C^3H^7 \\ C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{cases} \end{cases}$$

Formation. — Elle se forme :

1° Quand on traite la dipropylphosphine par l'iodure d'isopropyle (A. W. Hofmann);

2° Quand on traite le zinc propyle par le trichlorure de phosphore (A. Cahours).

Préparation. — On la prépare en faisant digérer à 120° la phosphine dipropylique avec l'iodure d'isopropyle.

La tripropylphosphine est un liquide incolore doué d'une odeur forte.

Les propriétés sont analogues à celles des autres phosphines tertiaires déjà décrites.

L'acide iodhydrique s'y combine directement en donnant un iodure $PH(C^6H^7)^3.I$ qui est en très beaux cristaux solubles dans l'eau et l'alcool, mais insolubles dans l'éther (Hofmann).

IODURE DE TÉTRAPROPYLPHOSPHONIUM.

$$\text{Formule : Éq. } P(C^6H^7)^4I. \text{ — At. } IP \begin{cases} C^3H^7 \\ C^3H^7 \\ C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{cases}$$

Il y a production de ce corps quand on fait digérer, à + 100°, l'iodure d'isopropyle et la phosphine tertiaire. On obtient une masse cristalline qui est soluble dans l'eau. Les cristaux appartiennent au système cubique (Hofmann).

BUTYLPHOSPHINES.

Les combinaisons isobutyliques sont les seules qui aient été étudiées.

ISOBUTYLPHOSPHINE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } PH^2(C^8H^9) \\ \text{At. } PH^2(C^4H^9) \end{cases}$$

Elle s'obtient dans les mêmes conditions que l'isopropylphosphine.

C'est un liquide incolore bouillant à 62°.

L'acide azotique fumant le transforme en *acide isobutylphosphinique*, $PH^2(C^8H^9)O^6$. Ce composé est solide, blanc, translucide, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il fond à 100°.

Son sel d'argent est amorphe.

DIBUTYLPHOSPHINE.

Form. { Éq. $PH(C^8H^9)^2$
At. $PH(C^4H^9)^2$.

C'est en traitant par la potasse le composé ioduré correspondant que l'on obtient cette base.

C'est un liquide incolore, transparent, prenant feu à l'air, tellement il s'oxyde avec rapidité. Il bout à 153°. Sa densité de vapeur est égale à 71,5 (théoriquement à 73).

A ce corps correspond l'*acide dibutylphosphinique* $PH(C^8H^9)^2O^4$, qui est insoluble et de consistance huileuse.

Son sel d'argent est incristallisable.

TRIBUTYLPHOSPHINE.

Form. { Éq. $P(C^8H^9)^3$
At. $P(C^4H)^3$.

Cette base prend naissance quand on fait digérer la dibutylphosphine avec l'éther isobutyliodhydrique. On obtient ainsi l'iodhydrate de la base. On isole cette dernière avec la potasse.

La tributylphosphine est liquide et bout vers 315°.

IODURE DE TÉTRABUTYLPHOSPHONIUM.

Form. { Éq. $P(C^8H^9)^4I$
At. $P(C^4H^9)^4I$.

Ce corps s'obtient quand on fait agir l'iodure d'isobutyle sur la base précédente. Le composé obtenu est souillé par un corps amorphe.

AMYLPHOSPHINES.

Les phosphines amyliques primaires et secondaires se préparent d'après la même réaction qui a servi à préparer les précédentes. Toutefois, au lieu de chauffer le

mélange des iodures avec l'oxyde de zinc à 100°, il faudra porter la température à 150°.

Amylphosphine, $PH^2,(C^{10}H^{11})$.

Cette base s'obtient par l'action de l'iodure d'amyle sur l'iodure de phosphonium en présence de l'oxyde de zinc; en même temps il se forme de la diamylphosphine. Pour la séparer de cette dernière, on distille avec de l'eau le produit obtenu, en recommençant plusieurs fois de suite l'opération afin d'avoir une séparation complète.

La phosphine amylique primaire est liquide, incolore, plus légère que l'eau, elle a une odeur caractéristique.

Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, et bout vers 107°; d. de vapeur = 152.

Au contact de l'air elle s'oxyde rapidement avec une forte élévation de température.

Traitée par l'acide azotique fumant, elle s'enflamme brusquement. Mais si l'acide est moins concentré et a une densité d'environ 1,3, il se forme de l'acide *amylphosphinique*,

$$PH^2(C^{10}H^{11})O^6.$$

Cet acide est solide, cristallisé en lamelles rhombiques nacrées. Il est peu soluble dans l'eau froide, et davantage dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement à l'état cristallisé; enfin, il est très soluble dans l'alcool.

Diamylphosphine, $PH(C^{10}H^{11})^2$.

Elle s'obtient en traitant son iodhydrate (résidu de la préparation de la phosphine primaire) par la potasse caustique.

C'est un liquide incolore, bouillant vers 215°. Dans l'obscurité, si on l'étale sur du papier, on voit se produire des lueurs phosphorescentes. Si l'on conserve cette base dans un flacon qui ne soit pas bouché hermétiquement et bien rempli, elle se trouble bientôt par suite de l'oxydation; les produits formés se déposent au fond du flacon.

La diamylphosphine a un correspondant oxygéné, l'*acide diamylphosphinique*. C'est un corps oléagineux qu'il est difficile d'obtenir à l'état de pureté.

Triamylphosphine, $P(C^{10}H^{11})^3$.

On l'obtient en traitant l'iodure d'amyle par la diamylphosphine.

On produit ainsi un iodure visqueux qui, décomposé par la potasse, donne la triamylphosphine impure.

C'est un liquide incolore, bouillant vers 300°.

L'oxygène, le soufre, l'iodure de méthyle, s'unissent à cette base en produisant une élévation de température.

Oxyde de triamylphosphine, $P(C^{10}H^{11})^3O^2$.

Il se produit par l'oxydation de la base précédente au contact de l'air. Dans la préparation de cette dernière, il s'en forme toujours une petite quantité que l'on trouve fort bien cristallisée dans le col de la cornue.

Cet oxyde fond à 65°; il est soluble dans l'alcool, d'où l'eau le précipite en paillettes cristallines.

Iodure de tétramylphosphonium, $P(C^{10}H^{21})^4I$.

Ce composé est liquide, mais il se prend à la longue en une masse cristalline.

OCTYLPHOSPHINE.

MONO-OCTYLPHOSPHINE.

$$\text{Form.}\begin{cases}\text{Éq.} & PH^2(C^{16}H^{17})\\ \text{At.} & P\begin{cases}C^8H^{17}\\ H^2.\end{cases}\end{cases}$$

L'octylphosphine primaire se prépare dans les mêmes conditions que l'éthylphosphine.

La préparation s'effectue en chauffant le mélange d'iodure de phosphonium, d'alcool octylique et d'oxyde de zinc pendant 12 à 14 heures à une température de 160-180°.

Le produit de la réaction, porté à l'ébullition avec de l'eau, donne l'octylphosphine, qui se rassemble en une couche huileuse à la surface des produits distillés. Ainsi obtenue, la base phosphorée est impure; elle est souillée par des carbures dont on la sépare en l'engageant dans une combinaison. On la traite donc par l'acide iodhydrique; l'iodhydrate d'octylphosphine se sépare à l'état solide, on le lave avec de l'éther de pétrole dans lequel il est insoluble, puis on met la phosphine de nouveau en liberté par distillation en présence de l'eau.

La monoctylphosphine est un liquide très réfringent, d'une odeur très désagréable, elle réfracte assez fortement la lumière. Sa densité est 0,821 à + 17°. Sa densité de vapeur est 72,61 (calculée 73).

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle jouit des propriétés générales des autres phosphines; cependant ses propriétés basiques sont plus faibles; elle se combine difficilement aux acides.

L'octylphosphine, exposée à l'air, s'oxyde lentement en donnant un produit acide.

L'acide azotique fumant l'attaque violemment. Si la réaction est modérée par la présence de l'acide acétique, il se forme de l'acide octylphosphinique.

PHOSPHINES CORRESPONDANT AUX ALCOOLS AROMATIQUES.

Quelques-uns de ces corps ont été découverts et étudiés par Hofmann. Ils se préparent comme les phosphines de la série grasse ; ce qui tient à ce que le groupement H^2O^2 est fixé non sur la benzine, mais sur l'un des groupements substitué à H dans le noyau de la benzine.

MONOBENZYLPHOSPHINE.

$$\text{Form.} \left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. } PH^2(C^{14}H^7) \\ \text{At. } P \left\{ \begin{array}{l} C^7H^7 \\ H^2. \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Ce composé prend naissance quand on fait digérer le toluène monochloré, préparé à chaud, avec l'iodure de phosphonium et l'oxyde de zinc :

$$2PH^4I + 2C^{14}H^7Cl + 2ZnO = 2[PH^2(C^{14}H^7).HI] + 2ZnCl + H^2O^2.$$

Préparation. — Elle s'effectue au moyen du toluène chloré impur distillant entre 150 et 180° qu'on a fait digérer à 160° avec équivalents égaux d'iodure de phosphonium et d'oxyde de zinc pendant 3 à 4 heures. Au bout de ce temps les tubes sont ouverts ; il se dégage de l'hydrogène phosphoré en quantité considérable, et il reste une masse cristalline blanche. Ces cristaux, distillés avec de la vapeur d'eau, donnent une huile dense d'une odeur forte et pénétrante bien caractéristique ; on la sépare, on la dessèche, puis on la rectifie dans un courant d'hydrogène.

Le liquide aqueux qui reste dans la cornue renferme de la dibenzylphosphine.

Propriétés. — La benzylphosphine est un liquide très réfringent, s'oxydant rapidement au contact de l'air en dégageant beaucoup de chaleur et répandant d'épaisses fumées blanches. Pure, elle distille vers 180°. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther et l'alcool. L'acide iodhydrique fumant s'y combine en donnant une masse amorphe blanche, soluble à chaud dans l'acide iodhydrique concentré. Par le refroidissement, la solution laisse déposer de longues aiguilles d'iodhydrate de benzylphosphine qui sont décomposables par l'eau. Les acides chlorhydrique et bromhydrique fumants sont aussi susceptibles de se combiner à la benzylphosphine mais ils ne donnent pas de corps cristallisés.

DIBENZYLPHOSPHINE.

Form. { Éq. $P(C^{14}H^7)^2H$
At. P { $(C^7H^7)^2$
H.

Dans la préparation de la benzylphosphine, il reste, après le traitement par l'eau, de la dibenzylphosphine combinée au chlorure de zinc. Ce résidu, traité par des fragments de potasse, donne de la dibenzylphosphine. Pour l'obtenir pure, on presse la masse dans un linge, puis on fait cristalliser dans l'alcool bouillant, qui laisse déposer des cristaux un peu colorés ; on les traite de nouveau par l'alcool en présence du charbon animal et on obtient le corps pur en belles aiguilles blanches groupées en faisceaux.

Voici l'équation qui rend compte de la formation de la dibenzylphosphine :

$$2C^{14}H^7Cl + PH^3.HI + 2ZnO = P(C^{14}H^7)^2H.HI + 2ZnCl + H^2O^2.$$

Propriétés. — C'est un corps cristallisé, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool. Il n'a aucune odeur ni aucune saveur.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond vers 205° et se volatilise à une température un peu supérieure en subissant un commencement de décomposition.

Chauffé au contact de l'air, il ne s'oxyde pas brusquement et avec explosion, comme cela arrive pour les diphosphines correspondant aux alcools de la série grasse. Les phosphines aromatiques se différencient encore des autres phosphines en ce qu'elles ne possèdent aucun caractère basique.

Ce fait est digne de remarque, car on constate qu'il en est de même avec les composés ammoniacaux aromatiques dont les propriétés alcalines sont beaucoup moins fortes que dans la série grasse.

PHOSPHINES PHÉNYLIQUES.

Les phosphines phényliques ont été étudiées dans ces dix dernières années par MM. Michaelis, Koehler, etc.

Hofmann avait cherché à obtenir le composé correspondant au phénol en traitant la chlorobenzine par l'iodure de phosphonium, mais ce procédé ne lui donna aucun résultat.

C'est en partant du chlorure de phosphényle que Michaelis obtint la monophénylphosphine. Le procédé qu'il a employé consiste à traiter le chlorure par les agents réducteurs.

Ce dichlorure de phosphényle lui a servi à la préparation des autres phosphines phényliques.

COMPOSÉS MONOPHÉNYLIQUES.

PHÉNYLPHOSPHINE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } PH^2(C^{12}H^5). \\ \text{At. } PH^2(C^6H^5). \end{cases}$$

Syn. : Phosphaniline

Ce composé a été étudié par MM. Michaelis, Kœhler, etc.

Formation. — 1° En réduisant le chlorure de phosphényle par le zinc et l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique;

2° En traitant le même corps par l'amalgame de sodium en présence de l'acide acétique;

3° En faisant agir l'acide iodhydrique gazeux sec sur le chlorure de phosphényle, puis en décomposant par l'eau l'iodhydrate d'iodure de phosphényle formé;

4° Par la décomposition de l'acide phosphényleux.

Préparation. — 1° *Avec le chlorure de phosphényle et l'acide iodhydrique.* — On fait arriver le gaz iodhydrique sec sur le chlorure, il se produit un dégagement de chaleur et la masse prend une couleur brune, puis passe à l'état cristallin; quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, elle redevient brune, puis absorbe rapidement l'acide iodhydrique et finalement donne l'iodhydrate d'iodure de phosphényle. L'équation représente la réaction:

$$3HI + P(C^{12}H^5)Cl^2 = P(C^{12}H^5)I^2HI + 2HCl.$$

Cet iodure, traité par l'eau, donne la phénylphosphine.

On arrive plus facilement au résultat en le traitant par l'alcool absolu que l'on fait arriver goutte à goutte (Michaelis).

Il se passe alors la réaction suivante :

$$3P(C^{12}H^5)I^2.HI + 9C^4H^6O^2 = PH^2(C^{12}H^5) + 2P(C^{12}H^5)H^2O^6 + 3H^2O^2 + 9C^4H^5I.$$

Il se produit en outre un peu d'acide phosphényleux et de benzine.

On isole le corps cherché par distillation fractionnée.

2° *Avec le chlorure de phosphényle et l'alcool ordinaire.*

Dans cette préparation il se forme d'abord de l'acide phosphényleux qui se décompose ensuite en phénylphosphine et acide phosphénylique :

$$\underbrace{3(C^{12}H^5)PH^2O^4}_{\text{Acide phosphényleux.}} = \underbrace{2P(C^{12}H^5)H^2O^6}_{\text{Acide phosphénylique.}} + P(C^{12}H^5)H^2.$$

On décompose d'abord le chlorure de phosphényle par l'alcool ordinaire, qui ne produit que peu d'éther phosphényleux; on distille l'excès d'alcool dans un couran

d'acide carbonique, puis le résidu sirupeux obtenu est distillé à feu nu tout en maintenant le courant de gaz carbonique. Vers 250° environ la distillation commence et se continue d'elle-même, il faut alors cesser de chauffer. Le produit distillé recueilli se compose de deux couches; la couche supérieure est de la phénylphosphine mélangée de benzine; la couche inférieure est formée d'eau qui résulte ainsi que la benzine de la décomposition de l'acide phosphénylique.

Pour purifier le produit on dessèche sur le chlorure de calcium et on distille dans un courant d'acide carbonique. Le rendement est de 14 p. 100 du chlorure phosphénylique employé.

Propriétés. — La phénylphosphine est un liquide épais et visqueux, incolore, très réfringent. Elle a une odeur forte et pénétrante des plus désagréables, qui peut amener à la longue des maux de tête et des saignements de nez.

Elle bout à 160°, sa densité à +15° est égale à 1,001. Exposée à l'air, elle s'oxyde rapidement en donnant des cristaux d'oxyde de phénylphosphine insolubles dans l'eau.

Traitée par un courant d'oxygène, la phénylphosphine s'échauffe au point de s'enflammer; si l'on modère l'action par le refroidissement, on obtient de l'acide phosphényleux.

Chauffée à 100° avec du soufre, dans un courant d'hydrogène, elle donne du sulfure de phénylphosphine, $P(C^{12}H^5)H^2S^2$.

Les acides étendus ne la dissolvent pas, et elle est presque insoluble dans les acides concentrés. Avec l'acide azotique, il y a oxydation brusque et inflammation.

Placée dans un courant de gaz iodhydrique, elle l'absorbe en donnant de l'*iodure de phénylphosphonium*, $P(C^{12}H^5)H^3I$.

Ce sel cristallise en belles aiguilles blanches, fusibles à 138° et décomposables par l'eau.

Action du sulfure de carbone sur la phénylphosphine.

Si l'on chauffe ensemble du sulfure de carbone et de la phénylphosphine, les deux corps réagissent à 150°; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme le composé

$$PH(C^{12}H^5)C^2S^3,$$

composé intermédiaire entre

$$PH(C^{12}H^5)C^2S^2$$

et

$$PH(C^{12}H^5)C^2S^4.$$

qu'on peut envisager comme l'*anhydride phénilphosphosulfocarbamique*. L'équation suivante indique comment il se forme :

$$PH^2(C^{12}H^5) + C^2S^4 = PH(C^{12}H^5)C^2S^3 + HS.$$

Cette combinaison est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Chauffée, elle se transforme en une masse brune résineuse; traitée par un courant de chlore sec, elle donne du sulfochlorure de carbone, du tétrachlorure et du sulfochlorure de phosphényle :

$$2[P(C^{12}H^5)HC^2S^3] + 12Cl = P(C^{12}H^5)Cl^4 + P(C^{12}H^5)S^2Cl^2 + 2C^2S^2Cl^2 + 2HCl.$$

Les alcalis dissolvent ce composé ; la solution obtenue, traitée par les acides, donne de nouveau le composé primitif (Michaelis et Dittler).

DÉRIVÉS FORMÉS AVEC LES HALOGÈNES.

DICHLORURE DE PHOSPHÉNYLE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq.} & P(C^{12}H^{5})Cl^{2}. \\ \text{At.} & P(C^{6}H^{5})Cl^{2}. \end{cases}$$

Le chlorure de phosphényle a été découvert par Michaelis ; c'est en partant de ce composé que l'on a obtenu la plupart des dérivés phényliques. Théoriquement il dérive de la phosphaniline dans laquelle H^2 sont remplacés par Cl^2.

Formation. — Ce corps prend naissance :

1° Quand on soumet à une haute température un mélange de vapeurs de trichlorure de phosphore et de benzine (Michaelis) :

$$C^{12}H^{6} + PCl^{3} = P(C^{12}H^{5})Cl^{2} + HCl ;$$

2° Par l'action du mercure phényle sur le chlorure phosphoreux :

$$Hg^{2}(C^{12}H^{5})^{2} + PCl^{3} = P(C^{12}H^{5})Cl^{2} + C^{12}H^{5}Hg^{2}Cl ;$$

3° Lorsque l'on soumet la phénylphosphine à un courant d'oxychlorure de carbone (Michaelis et Dittler) :

$$PH^{2}(C^{12}H^{5}) + 2C^{2}O^{2}Cl^{2} = P(C^{12}H^{5})Cl^{2} + 2C^{2}O^{2} + 2HCl ;$$

4° En faisant bouillir pendant 36 heures un mélange de benzine, de protochlorure de phosphore et de chlorure d'aluminium.

Préparation. — Elle s'effectue avantageusement d'après le premier mode de formation.

On fait arriver le mélange de vapeurs de benzine et de chlorure de phosphore dans un tube en porcelaine, contenant de la pierre ponce, chauffé au rouge.

Les produits formés sont recueillis au moyen d'un réfrigérant de Liebig, puis on fait passer de nouveau le liquide obtenu, en vapeurs, sur la pierre ponce chauffée.

On répète cette opération trois ou quatre fois, jusqu'à ce que le liquide recueilli soit uniquement composé de chlorure de phosphényle et d'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Le chlorure de phosphényle est un liquide incolore très réfringent, fumant à l'air et d'une odeur extrêmement désagréable rappelant à la fois celle de l'hydrogène phosphoré et de l'acide chlorhydrique. Sa densité est de 1,319 à + 20° ; il bout à 222°.

Chauffé à 280° en tubes scellés, il se dédouble en chlorure de phosphodiphényle et protochlorure de phosphore :

$$2P(C^{12}H^5)Cl^2 = P(C^{12}H^5)^2Cl + PCl^5.$$ (A. Broglie.)

Exposé à l'air, il absorbe l'oxygène en donnant une masse cristalline blanche ; cette transformation est rapide si l'on élève la température.

Chauffé avec du soufre, il donne un liquide coloré, le sulfochlorure de phosphényle $P(C^{12}H^5)Cl^2S^2$. (Kœhler et Michaelis.)

Le brome se combine facilement avec le chlorure de phosphényle en donnant $P(C^{12}H^5)Br^2Cl^2$.

Dans un courant de chlore sec on obtient le tétrachlorure de phosphényle

$$P(C^{12}H^5)Cl^4.$$

L'action de l'eau donne lieu, suivant la quantité employée, à des résultats différents. Si l'on traite le chlorure de phosphényle par un grand excès d'eau, on obtient de l'acide phosphényleux.

Si l'on verse goutte à goutte une petite quantité d'eau dans le chlorure phosphényleux porté à 100°, il se produit une vive réaction et il y a formation d'acides phosphényleux, phosphénylique et diphénylphosphinique. En outre il se forme, dans cette réaction, un composé jaunâtre que l'analyse a démontré être du phosphure d'hydrogène solide monophénylé,

$$P^4H(C^{12}H^5).$$

L'action de l'acide phosphényleux sur le chlorure de phosphényle donne exactement les mêmes produits que celle d'une molécule d'eau sur une molécule de chlorure bouillant, aussi est-il probable que cette dernière action donne d'abord naissance à de l'acide phosphényleux qui réagit ensuite sur le chlorure de phosphényle non attaqué.

Si l'on fait réagir du chlorure de soufre sur le chlorure de phosphényle, il se forme du tétrachlorure et du sulfochlorure de phosphényle :

$$3P(C^{12}H^5)Cl^2 + 2S^2Cl = 2P(C^{12}H^5)Cl^2S^2 + P(C^{12}H^5)Cl^4.$$

Avec le trichlorure d'iode il se produit une action très énergique ; il ne se forme point de composé iodé, mais du tétrachlorure de phosphényle.

Le chlorure antimonieux est sans action, mais le pentachlorure agit très énergiquement en attaquant même le groupement phénylique. En modérant l'action, par l'addition de chloroforme, on obtient une combinaison de tétrachlorure de phosphényle et de pentachlorure :

$$P(C^{12}H^5)Cl^2 + 2SbCl^5 = P(C^{12}H^5)Cl^4,SbCl^5 + SbCl^3.$$

Ce composé se présente sous la forme d'une poudre cristalline, jaunâtre, très instable, fumant à l'air, et absorbant rapidement l'humidité. En présence d'un excès d'eau, il se décompose en acide phosphénylique et antimonique. Chauffé, il se décompose d'après l'équation

$$P(C^{12}H^5)Cl^4,SbCl^5 = PCl^3 + SbCl^3 + HCl + C^{12}H^4Cl^2.$$ (W. Kelbe.)

Il y a production de *chlorure de méthylphosphényle*, $P(C^{12}H^5)(C^2H^3)Cl$, quand on traite la diméthylphénylphosphine par le chlorure de phosphényle :

$$P(C^{12}H^5)Cl^2 + P(C^{12}H^5)(C^2H^3)^2 = 2[P(C^{12}H^5)(C^2H^3)Cl].$$

La réaction a lieu sans qu'il y ait dégagement de gaz ou perte de poids.

Ce chlorure est constitué par une masse cristalline jaunâtre fondant vers 160°.

TÉTRACHLORURE DE PHOSPHÉNYLE.

Form. { Éq. $PC(^{12}H^5)Cl^4$.
At. $P(C^6H^5)Cl^4$.

Ce corps répond au produit saturé PX^5.

Formation. — 1° Quand on soumet à un courant de chlore sec le dichlorure de phosphényle refroidi.

2° Quand on traite le même corps par le chlorure de soufre ou le chlorure d'iode.

Préparation. — Obtenu comme il vient d'être dit, il est purifié par des cristallisations successives dans le chlorure phosphoreux ou dans le dichlorure de phosphényle.

Propriétés. — Le tétrachlorure de phosphényle fond à 73°, puis se sublime en se décomposant partiellement. Chauffé, il se dissocie en dichlorure et chlore libre ; mais si l'action de la chaleur s'exerce en tubes scellés, il se forme du trichlorure de phosphore et de chlorure de phényle à la température de 140° :

$$P(C^{12}H^5)Cl^4 = PCl^5 + C^{12}H^5Cl.$$

Traité par l'eau, le tétrachlorure de phosphényle donne un oxychlorure de formule

$$P(C^{12}H^5)Cl^2O^2.$$

En le traitant par l'eau froide, puis par l'eau bouillante, on obtient l'acide phénylphosphinique.

L'acide sulfureux donne aussi de l'oxychlorure de phosphényle, par action sur le tétrachlorure.

Il en est de même de l'acide acétique.

OXYCHLORURE DE PHOSPHÉNYLE.

Form. { Éq. $P(C^{12}H^5)Cl^2O^2$.
At. $P(C^6H^5)Cl^2O$.

Il y a production de corps lorsqu'on traite le tétrachlorure de phosphényle soit par l'eau, soit par l'acide sulfureux, soit par l'acide acétique.

Si l'action de l'eau est très prolongée, il se forme en outre de l'acide phénylphosphinique. Avec l'acide sulfureux la réaction ne peut aller aussi loin; cette dernière réaction se prête donc très bien à la préparation de ce corps à l'état de pureté. (Michaelis et Kaemmerer.)

Propriétés. — L'oxychlorure de phosphényle est un liquide incolore visqueux qui bout à 258° en se décomposant partiellement. Il a une odeur de fruits qui n'est pas désagréable. Sa densité à + 20° est de 1,375 (Michaelis).

Chauffé avec du phénol, il dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme du phosphénylate diphénylique et un chlorure $P(C^{12}H^5)^2O^4Cl$. (Michaelis et Kœmmerer.)

CHLOROBROMURE DE PHOSPHÉNYLE.

Form. { Éq. $P(C^{12}H^5)Cl^2.Br^2$.
At. $P(C^6H^5)Cl^2.Br^2$.

Ce composé s'obtient en traitant directement le chlorure de phosphényle par le brome.

C'est une masse solide d'une couleur jaune rougeâtre. Soumis à l'action de la chaleur, ce corps se sublime vers 130° en donnant des cristaux dendritiques. A une température plus élevée, 208° environ, il fond et donne un liquide rouge brun.

Lorsqu'on le traite par l'eau, il se transforme en oxychlorure de phosphényle et en un composé bromé qui se décompose en acide bromhydrique et acide phosphénylique quand on le verse dans un grand excès d'eau.

Chauffé en tubes scellés, il se décompose à 150° d'après l'équation :

$$2[P(C^{12}H^5)Cl^2Br^2] = P(C^{12}H^5)Cl^2 + PBr^2Cl + C^{12}H^4Br^2 + HBr.$$

CHLORO-TÉTRABROMURE DE PHOSPHÉNYLE.

Form. { Éq. $P(C^{12}H^5)Cl^2,Br^4$.
At. $P(C^6H^5)Cl^2.Br^4$.

L'existence de ce composé s'explique facilement en admettant que les corps simples ne possèdent qu'une atomicité relative, c'est-à-dire soit paire, soit impaire.

Nous avons admis que la valence du phosphore était égale à 5, c'est-à-dire que les combinaisons de formule PX^5 étaient le terme vers lequel tendent les composés phosphorés. L'instabilité même du chloro-tétrabromure de phosphényle en est la preuve.

Il prend naissance lorsqu'on traite par une nouvelle quantité de brome le chlorobromure précédent. La réaction a lieu avec élévation de température. Traité par l'eau, ce corps se décompose en acide bromhydrique, acide chlorhydrique, acide phosphénylique et brome libre.

BROMURE DE PHOSPHÉNYLE.

Formule $\begin{cases} \text{Éq. } P(C^{12}H^5)Br^2. \\ \text{At. } P(C^6H^5)Br^2. \end{cases}$

Ce corps s'obtient en traitant le chlorure de phosphényle par l'acide bromhydrique.

On peut aussi le produire par l'action du tribromure de phosphore sur le mercure phényle au réfrigérant ascendant. (Michaelis et Kœhler.)

Pour le préparer, on fait arriver un courant d'acide bromhydrique desséché dans du dichlorure de phosphényle; il se dégage de l'acide chlorhydrique et un peu de benzine; lorsque l'acide bromhydrique cesse d'être absorbé, on distille le produit de la réaction. La plus grande partie passe vers 256°; elle est constituée par le bromure de phosphényle souillé d'un peu de phosphore; pour séparer ce dernier, on chauffe le produit en tubes scellés vers 300° : le phosphore se sépare à l'état amorphe.

Ce corps est liquide, incolore, altérable à la lumière. Traité par l'eau, il donne de l'acide phosphényleux et de l'acide bromhydrique :

$$P(C^{12}H^5)Br^2 + 2H^2O^2 = PH^2(C^{12}H^5)O^4 + 2HBr.$$

En même temps il se produit une petite quantité de phénylphosphine reconnaissable à son odeur.

Le bromure de phosphényle peut fixer deux équivalents de brome pour donner un *tétrabromure*,

$$P(C^{12}H^5)Br^4,$$

qui se décompose violemment par l'eau en donnant de l'acide phosphénylique et de l'acide bromhydrique.

Ce dernier corps peut encore fixer 2 équivalents de brome; il se forme ainsi un *hexabromure* $P(C^{12}H^5)Br^4.Br^2$ que l'eau décompose en acide phosphénylique, acide bromhydrique et brome libre.

DÉRIVÉS SULFURÉS.

SULFURE D'ISOPHOSPHÉNYLE.

Form. : $P^2(C^{12}H^5)^2S^4$.

Ce corps, étudié par Michaelis et Kœhler, prend naissance :

1° Quand on traite le chlorure de phosphényle par un courant d'hydrogène sulfuré sec;

2° Quand on chauffe le sulfure de phénylphosphine $P(C^{12}H^5)H^2S^2$:

$$4P(C^{12}H^5)H^2S^2 = P^2(C^{12}H^5)^2S^4 + 2PH^2(C^{12}H^5) + 2H^2S^2.$$

Préparation. — On fait passer dans un ballon contenant du chlorure de phos-

phényle chauffé vers son point d'ébullition un courant d'hydrogène sulfuré complètement sec; il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste un liquide jaune qui en refroidissant se prend en une masse pâteuse. On traite cette dernière par l'éther bouillant, et par le refroidissement il se dépose de petits cristaux blancs de formule $P^2(C^{12}H^5)^4S^6$ (Kœhler et Michaelis). La liqueur éthérée décantée abandonne par évaporation le sulfure d'isophosphényle.

Le sulfure d'isophosphényle est un liquide jaunâtre, épais, d'une odeur désagréable.

Chauffé avec de l'acide nitrique, il donne de l'acide diphénylphosphinique.

SULFOCHLORURE DE PHOSPHÉNYLE.

$$P(C^{12}H^5)S^2Cl^2.$$

Ce corps a été découvert par MM. Michaelis et Kœhler.

Formation. — Il est formé :

1° Quand on chauffe ensemble un mélange de soufre et de chlorure de phosphényle;

2° Quand on fait réagir sur ce dernier du protochlorure de soufre (Kœhler) :

$$3P(C^{12}H^5)Cl^2 + 2ClS^2 = 2P(C^{12}H^5)Cl^2S^2 + P(C^{12}H^5)Cl^4.$$

Préparation. — Elle s'effectue facilement d'après le premier mode de formation; il se produit une vive réaction et bientôt, vers 270°, il distille un liquide incolore qui est constitué par le sulfochlorure de phosphényle.

La méthode de Kœhler donne aussi de bons résultats et fournit un produit très pur.

Voici comment on opère :

On fait arriver goutte à goutte le chlorure de soufre dans le chlorure phosphényleux afin d'éviter une réaction trop vive; puis on plonge le ballon dans un mélange réfrigérant (sulfate de soude et acide chlorhydrique); le tétrachlorure de phosphényle se solidifie, on le sépare du liquide, puis on brasse celui-ci avec de l'eau afin d'enlever l'excès des chlorures qui ont servi à la préparation. On dessèche puis on rectifie.

Ce procédé est très avantageux, le rendement est presque théorique (Kœhler).

Propriétés. — C'est un corps facilement altérable, fumant à l'air, d'une odeur aromatique. Il bout à 270°; sa densité est égale à 1,376. Distillé à la pression ordinaire, il subit un commencement de décomposition; à une pression plus basse (130mm), il n'éprouve pas de modification. Si on le fait bouillir avec de l'eau, il ne se décompose qu'après une très longue ébullition; il y a dégagement d'acide sulfhydrique et formation d'acide phosphénylique :

$$C^{12}H^5PS^2Cl^2 + 3H^2O^2 = PH^2(C^{12}H^5)O^6 + 2HCl + H^2S^2.$$

Si l'on ajoute de l'alcool au sulfochlorure de phosphényle, il s'y dissout avec élévation de température. L'addition d'eau au mélange précipite une huile jaunâtre qui est un éther :

$$C^{12}H^5PS^2[C^4H^4(C^4H^6O^2)].$$

Ce corps a un odeur de térébenthine et est insoluble dans l'eau. Il se décompose quand on le soumet à la distillation.

Le sulfochlorure de phosphényle traité par le phénol donne aussi un éther :

$$C^{12}H^5PS^2[C^{12}H^4(C^{12}H^6O^2)].$$

La potasse concentrée agit énergiquement sur le sulfochlorure de phosphényle ; il se passe une réaction analogue à celle qui a lieu quand on traite le sulfochlorure de phosphore par la soude. Un sulfosel prend naissance : il semble avoir pour formule $\dot{P}(C^{12}H^5)S^2K^2O^4$, et en outre on constate la formation d'un hydrocarbure fusible vers 70°, qui est peut-être du diphényle.

Le sulfosel formé est soluble dans l'alcool. Si l'on étend d'eau cette solution et qu'on la traite par l'acétate de plomb, on obtient un précipité noir.

Ce précipité, débarrassé du plomb, donne un mélange d'acides phosphénylique et phosphényleux.

DÉRIVÉS OXYGÉNÉS.

ACIDE PHOSPHÉNYLEUX.

Form. $\begin{cases} \text{Éq. } PH^2(C^{12}H^5)O^4 \\ \text{At. } (C^6H^5)H^2P = O^2. \end{cases}$

L'étude de cet acide a été faite par MM. Michaelis et Ananoff.

Formation. — Il prend naissance :

1° Quand on traite par l'eau le dichlorure de phosphényle ;

2° Par l'action de l'alcool ordinaire sur ce dernier corps ;

3° En traitant l'iodhydrate d'iodure de phosphényle par l'alcool ;

4° En faisant passer un courant lent d'oxygène sur de la phénylphosphine placée dans un tube refroidi ;

5° En traitant le diphosphényle par l'acide azotique étendu ;

6° Quand on verse un mélange de chloroforme et de phénylphosphine dans une solution alcoolique de potasse. Il se dépose du chlorure de potassium et il reste du phénylphosphite en solution (Michaelis et Dittler) :

$$PH^2(C^{12}H^5) + 4KHO^2 + C^2HCl^3 = PH(C^{12}H^5)KO^4 + 3KCl + C^2H^4O^2? + H^2O^2.$$

Préparation. — Pour le préparer, on verse peu à peu le chlorure phosphénylique dans l'eau, on fait bouillir et on filtre. L'acide formé se sépare au bout de quelque temps en une couche huileuse qui vient à la surface. Ainsi obtenu, il est parfai-

tement pur, quand il s'est solidifié par le refroidissement ; on le fait cristalliser en le reprenant par l'alcool.

Propriétés. — L'acide phosphényleux est cristallisé, il fond vers 70° et se concrète à 66° ; il est assez soluble dans l'eau froide, et bien plus soluble dans l'eau bouillante.

100 parties d'eau dissolvent 7,25 à 14° et 24°,4 à +100°, il est aussi très soluble dans l'alcool.

Chauffé à une assez haute température, il se décompose en phénylphosphine, benzine et acide métaphosphorique :

$$3PH^2(C^{12}H^5)O^4 = PH^2(C^{12}H^5) + 2C^{12}H^6 + 2PO^6H.$$

La décomposition commence vers 170° et est très vive à 250°. La réaction ci-dessus n'est pas la seule qui se produise, car on constate dans les produits de décomposition, outre les corps indiqués, la présence de l'acide phosphénylique.

Si l'on traite l'acide phosphényleux par le pentachlorure de phosphore, il se produit une très vive réaction et il y a formation d'oxychlorure de phosphore, de trichlorure et d'oxychlorure de phosphényle :

$$P(C^{12}H^5)H^2O^4 + 2PCl^5 = P(C^{12}H^5)Cl^2O^2 + PCl^3O^2 + PCl^3 + 2HCl.$$

Cet oxychlorure de phosphényle en présence de l'eau se décompose en donnant de l'acide phosphénylique. L'acide phosphényleux traité par le chlore donne de l'acide phosphénylique, de l'acide chlorhydrique et de la phénylphosphine en partie détruite par le chlore en excès.

L'acide phosphényleux possède les principales réactions de l'acide phosphoreux ; c'est un réducteur énergique, et un acide monobasique. Il convient de remarquer que les deux équivalents d'hydrogène sont remplaçables.

Cet acide donne avec le perchlorure de fer une réaction caractéristique. Il est précipité par ce dernier même en solution très étendue. Le précipité est blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré froid, soluble dans l'acide bouillant qui par le refroidissement dépose sous forme cornée la combinaison ferrique.

PHOSPHÉNYLITES.

Phosphénylite de potassium, $P(C^{12}H^5)KHO^4 + 2H^2O^2$.

Ce sel cristallise sur l'acide sulfurique en aiguilles déliquescentes.

Phosphénylite d'ammonium, $P(C^{12}H^5)H(AzH^4)O^4$.

Est aussi déliquescent.

Phosphénylite de calcium, $P(C^{12}H^5)HCaO^4$.

C'est une masse feuilletée obscurément cristalline.

Phosphénylite de baryum, $P(C^{12}H^5)HBaO^4 + 4H^2O^2$.

Il se présente en beaux cristaux rhomboïdaux très réguliers.

Phosphénylite de plomb.

Ce sel cristallise en très belles aiguilles.

Phosphénilite ferrique.

Il s'obtient sous la forme d'un précipité amorphe, blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

Éthers de l'acide phosphényleux.

PHOSPHÉNYLITE DIÉTHYLIQUE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } P(C^{12}H^5)(C^4H^5)^2O^4 \\ \text{At. } C^6H^5P \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5. \end{cases} \end{cases}$$

Syn. : Éther éthylique neutre de l'acide phosphényleux.

On obtient facilement ce composé en versant goutte à goutte du dichlorure de phosphényle sur de l'éthylate de sodium séché vers 200°, imprégné d'éther et placé dans un mélange réfrigérant (Kœhler et Michaelis).

Ce corps est liquide, incolore, très mobile ; il possè de une odeur très désagréable. Sa densité à $+16°$ est de 1,032, son point d'ébullition est 235°. Il est insoluble dans l'eau. En présence d'une petite quantité de ce liquide, il se transforme en éther acide.

Avec une plus grande quantité d'eau, on obtient de l'acide phosphényleux, souillé d'une petite quantité d'éther acide.

PHOSPHÉNYLITE MONOÉTHYLIQUE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } PH(C^{12}H^5)(C^4H^5)O^4 \\ \text{At. } C^6H^5P \begin{cases} OH \\ OC^2H^5. \end{cases} \end{cases}$$

Syn. : Acide éthylphosphineux.

On l'obtient en traitant l'éther neutre par une petite quantité d'eau.

C'est un liquide épais, d'une odeur aromatique agréable. Il est soluble dans l'éther.

Il forme avec l'eau un hydrate solide peu stable.

ACIDE PHÉNYLPHOSPHINIQUE.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. } PH^2(C^{12}H^5)O^6 \\ \text{At. } (C^6H^5)H^2P=O^3. \end{cases}$$

Formation. — Il est obtenu dans les conditions suivantes :

1° Quand on traite le tétrachlorure de phényle par l'eau froide et ensuite par l'eau bouillante;

2° Par le dédoublement de l'acide phosphényleux ;
3° Par l'action de l'alcool sur l'iodhydrate d'iodure de phosphényle;
4° En traitant le diphosphényle par l'acide azotique concentré ;
5° En décomposant par l'eau l'oxychlorure de phosphényle.

Préparation. — Elle s'effectue facilement au moyen du traitement du tétrachlorure de phosphényle par l'eau froide et l'eau bouillante. On reprend ensuite le résidu par l'eau et on fait cristalliser après avoir évaporé au bain-marie.

Propriétés. — L'acide phénylphosphinique se présente sous la forme de lamelles rhombiques incolores. Il fond à 158° et par le refroidissement il se concrète en une masse cristalline radiée; il est soluble dans l'eau; à + 15°, 100 parties en dissolvent 23; il est aussi très soluble dans l'alcool.

Chauffé à 250°, il se décompose en donnant de la benzine et de l'acide métaphosphorique :

$$PH^2(C^{12}H^5)O^6 = PHO^6 + C^{12}H^6.$$

Si la température atteint seulement 200°-210°, on obtient par condensation des acides diphosphénylique et triphosphénylique :

$$2[PH^2(C^{12}H^5)O^6] = [P(C^{12}H^5)]^2H^2O^{10} + H^2O^2$$
$$3[PH^2(C^{12}H^5)O^6] = [P(C^{12}H^5)]^3H^2O^{12} + 2H^2.$$

Exposés à l'air, ces acides attirent l'humidité et régénèrent l'acide phosphénylique.

Chauffé avec du brome à la température de 100°, l'acide phénylphosphinique donne de la *paradibromobenzine solide* et de la *dibromobenzine liquide;* en même temps, il y a formation d'acide phosphoreux et d'acide bromhydrique.

Traité par l'acide azotique fumant, il s'y dissout sans se modifier; mais si on chauffe à 100°, il se produit de l'acide *nitrophosphénylique* résultant de la substitution d'un équivalent de vapeur nitreuse à un équivalent d'hydrogène dans le groupement phénylique.

La potasse en fusion, la chaux sodée, décomposent l'acide phosphénylique en donnant des phosphates et de la benzine, mais il n'y a pas formation de phénol. (Michaelis et Benzinger.)

L'acide phosphénylique est un acide bibasique; il précipite le chlorure de baryum et l'azotate d'argent en solution ammoniacale.

PHOSPHÉNYLATES.

Sel de potassium neutre, $P(C^{12}H^5)K^2O^6$.

Il est amorphe, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Sel acide de potassium, $PH(C^{12}H^5)KO^6$.

Il s'obtient cristallisé quand on précipite sa solution aqueuse par l'alcool.

Sel de soude neutre, $P(C^{12}H^5)Na^2O^6 + 24HO$.

Il s'obtient cristallisé avec 24 équivalents d'eau. Les cristaux sont des prismes efflorescents.

Le *sel de soude acide* cristallise très difficilement et est très efflorescent.

Sels de chaux.

Le sel neutre $P(C^{12}H^{5})Ca^{2}O^{6}+2HO$ est un précipité blanc amorphe, se dissolvant facilement dans l'acide acétique. Cette solution évaporée donne le sel acide anhydre $PH(C^{12}H^{5})CaO^{6}$, cristallisé en lamelles brillantes.

Sel d'argent. Il est inaltérable à la lumière.

Dérivés de l'acide phénylphosphinique.

ACIDE NITROPHÉNYLPHOSPHINIQUE.

Form. { Éq. $PH^{2}[C^{12}H^{4}(AzO^{4})]O^{6}$
At. $PH^{2}[C^{6}H^{4}(AzO^{2})]O^{3}$.

Cet acide résulte de l'action de l'acide azotique sur l'acide phénylphosphinique.

Préparation. — Pour le préparer, on chauffe en tubes scellés, vers 100-105°, un mélange d'acide phénylphosphinique avec sept fois son poids d'acide nitrique fumant. On évapore ensuite la solution au bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu repris par l'éther donne de beaux cristaux d'acide nitrophénylphosphinique. On peut purifier le corps d'une autre manière ; pour cela on dissout l'acide dans beaucoup d'eau, puis cette solution est traitée par du carbonate de baryte pur ; après quelques instants on recueille le dépôt qui s'est produit et on le lessive par de l'eau froide, le phosphénylate de baryte reste insoluble, le nitrophénylphosphinate passe en solution. Par évaporation ce dernier se sépare en lamelles brillantes jaunes $P[C^{12}H^{4}(AzO^{4})]Ba^{2}O^{6}+2H^{2}O^{2}$. On met en liberté l'acide libre avec l'acide sulfurique étendu en présence de l'éther. La solution éthérée laisse par évaporation spontanée de beaux cristaux d'acide nitrophénylphosphinique.

Propriétés. — L'acide obtenu dans ces dernières conditions est formé de belles aiguilles concentriques; dans une solution aqueuse, il est en mamelons incolores. Il est soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans la benzine. Chauffé, il devient pâteux vers 110° et fond à 132°, puis détone faiblement en laissant un résidu de charbon.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il est énergiquement réduit, et se transforme en un dérivé amidé.

NITROPHÉNYLPHOSPHINATES.

Les sels alcalins sont très solubles, jaunes et incristallisables.

Sel acide de baryum, $P[C^{12}H^{4}(AzO^{4})]BaHO^{6}+2H^{2}O^{2}$.

Il est soluble dans l'eau et difficilement cristallisable.

Sel neutre de baryum, $P[C^{12}H^{4}(AzO^{4})]Ba^{2}O^{6}+2H^{2}O^{2}$.

Ce sel est d'un blanc jaunâtre, il est peu soluble dans l'eau ; 100 parties en

dissolvent 0,85 à + 22° et seulement 0,464 à 100°. Il cristallise, comme nous l'avons vu plus haut, en belles lamelles.

Le *sel de calcium* est amorphe, blanc jaunâtre. Il renferme moins d'eau de cristallisation que les précédents.

Le *sel de plomb* est un précipité blanc.

Le *sel d'argent* est un précipité jaunâtre, cristallisable dans l'eau bouillante en paillettes blanches anhydres. Il noircit à la lumière, ce que ne fait pas le phosphénylate d'argent.

DÉRIVÉS AMIDÉS DE L'ACIDE NITROPHOSPHÉNYLIQUE.

ACIDE AMIDOPHOSPHÉNYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $P[C^{12}H^{4}(AzH^{2})]H^{2}O^{6}$
Atom . . . . . $C^{6}H^{4},AzH^{2},PO(OH)^{2}$.

Il y a formation de ce corps lorsque l'on traite l'acide nitrophosphénylique par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Préparation. — La réduction est très énergique, il se forme en premier lieu du nitrophosphénylate stanneux jaune qui disparaît au fur et à mesure que la réaction s'accomplit. Quand elle est terminée, on précipite l'étain par un courant de gaz sulfydrique, on filtre et on concentre la liqueur. Elle se colore en jaune, puis en rouge, et laisse un résidu rougeâtre et poisseux. Ce résidu est repris par l'alcool, qui enlève la plus grande partie du composé rouge, qui est sans doute un dérivé azoïque, et laisse l'acide amidophosphénylique.

On le purifie par des cristallisations successives dans l'eau. (Michaelis et Benzinger.)

Propriétés. — Ce corps cristallise dans l'eau en aiguilles brillantes qui fondent très difficilement.

100 parties d'eau en dissolvent 0,45 à + 20° et 0,52 à + 100°.

Il est insoluble dans l'éther, et ne se dissout qu'en faible quantité dans l'alcool.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique; cette solution se colore en rouge foncé par le chlorure de chaux.

Lorsqu'on le chauffe avec de la chaux sodée, il se décompose en aniline et phosphate.

L'amalgame de sodium produit une coloration rouge et il se forme en même temps des aiguilles incolores d'amidophosphénylate de soude.

L'acide amidophosphénylique est un acide bibasique très énergique. (Michaelis et Benzinger.)

Les *sels alcalins* de cet acide sont très difficiles à obtenir, ils se décomposent même dans le vide.

Sel de plomb.

C'est une poudre amorphe blanche.

Sel de cuivre, $P[C^{12}H^4(AzH^2)]Cu^2O^6$.

Il se présente sous la forme d'une poudre bleu verdâtre soluble dans l'acide acétique.

Sel d'argent, $P[C^{12}H^4(AzH^2)]Ag^2O^6$.

On l'obtient sous la forme d'un précipité jaunâtre soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique. (Michaelis et Benzinger.)

ACIDE DIAZOPHOSPHÉNYLIQUE.

L'acide amidophosphénylique peut être transformé en acide diazophosphénylique. Ce résultat est obtenu en saturant d'acide nitreux une solution nitrique d'acide amidophosphénylique, et en concentrant ensuite. Il se sépare par refroidissement un composé cristallin jaune qui devient incolore par recristallisation dans l'acide azotique.

D'après Michaelis et Benzinger, la formule est $C^{12}H^4Az^3O^6,PH^2O^6 + 3H^2O^2$, en atomes $C^6H^4Az^3O^3,PO^3H^2 + 3H^2O$. Ce corps représente l'*azotate diazophosphénylique,* en atomes $PO^3H^2,C^6H^4Az,Az,AzO^3$.

Il est cristallisé en prismes blancs, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther ; sa solution aqueuse est jaune. Il fond à 188° et détone si l'on chauffe un peu plus.

Il perd $2H^2O^2$ à 130°, et la troisième molécule d'eau un peu avant de se décomposer.

C'est un acide bibasique.

Il ne donne la réaction de l'acide azotique qu'après avoir été traité par la soude bouillante. La solution renferme alors de l'azotate de soude, et sans doute de l'acide diazophosphénylique qui n'a pu être isolé.

On a obtenu les sels suivants :

Sel de potassium, $C^{12}H^4Az^3O^6,PO^6K^2 + H^2O^2$. Fines aiguilles jaunes peu solubles dans l'alcool.

Sel de baryum, $C^{12}H^4Ag^3O^6,PO^6Ba^2 + 3H^2O^2$. Aiguilles brillantes d'un jaune rouge très explosives, se déshydrataient à 130°.

Le *sel d'argent* est un précipité amorphe rouge un peu soluble dans l'eau bouillante.

Éthers de l'acide phosphénylique.

ACIDE ÉTHYLPHOSPHÉNYLIQUE.

Formule $(C^{12}H^5)(C^4H^5)PH,O^6$.

Cet acide prend naissance quand on traite le tétrachlorure de phosphényle par

l'alcool. On évapore au bain-marie une première fois, et une seconde en présence de la chaux.

Propriétés. — C'est un liquide épais, ne cristallisant pas.

L'eau le décompose; sa solution alcoolique, traitée par une solution alcoolique de nitrate d'argent, donne de l'éthylphosphénylate d'argent qui est altérable à la lumière.

PHOSPHÉNYLATE NEUTRE D'ÉTHYLE.

Formule $P(C^{12}H^5)(C^4H^5)^2O^6$.

Ce corps a une odeur d'essence de moutarde; sa densité est plus forte que celle de l'eau. Il bout vers 267°. En présence de l'eau, il n'est pas décomposé.

PHOSPHÉNYLATE MONOPHÉNYLIQUE.

Formules $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots\ldots & PH(C^{12}H^5)^2O^6 \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^6H^5PO \left\{ \begin{array}{l} HO \\ OC^6H^5. \end{array} \right. \end{array} \right.$

Syn. : Acide phénylphosphénylique.

La préparation de ce corps s'effectue au moyen de l'oxychlorure de phosphényle et du phénol.

On chauffe ensemble un mélange des deux corps à équivalents égaux jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique; le produit obtenu est traité par l'eau, puis la solution aqueuse obtenue est neutralisée par l'ammoniaque. On obtient ainsi du phénylphosphénylate d'ammoniaque, on fait passer dans la liqueur du gaz chlorhydrique, l'acide libre se dépose, on le recueille et on le purifie par des cristallisations successives dans l'alcool.

Voici les équations qui rendent comptent de la réaction:

$$P(C^{12}H^5)Cl^2O^2 + C^{12}H^6O^2 = P(C^{12}H^5)^2O^4,Cl + HCl$$
$$P(C^{12}H^5)^2O^4,Cl + H^2O^2 = PH(C^{12}H^5)^2O^6 + HCl.$$

Outre le chlorure $P(C^{12}H^5)^2O^4,Cl$, il se forme encore dans la première réaction une petite quantité de phosphénylate diphénylique.

Propriétés. — L'acide phosphénylique est cristallisé en fines aiguilles allongées fusibles à 57°. Il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, la benzine, l'éther. (Michaelis et Kæmmerer.)

Sel d'ammonium, $P(C^{12}H^5)^2AzH^4O^6$.

Ce sel cristallise en aiguilles incolores anhydres.

Sel d'argent. — C'est un précipité blanc gélatineux, soluble dans l'eau bouillante. Par le refroidissement on obtient le sel cristallisé en houppes soyeuses anhydres.

PHOSPHÉNYLATE DIPHÉNYLIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $P(C^{12}H^5)^3O^6$
Atom . . . . . $C^6H^5PO \begin{cases} OC^6H^5 \\ OC^6H^5 \end{cases}$

Syn. : Éther phénylique neutre de l'acide phénylphosphinique.

Il y a production de cet éther quand on traite le phénol par le tétrachlorure de phosphényle :

$$3C^{12}H^6O^2 + P(C^{12}H^5)Cl^4 = P(C^{12}H^5)^3O^6 + C^{12}H^5Cl + 3HCl.$$

La préparation s'effectue facilement : après quelques instants de contact la réaction est terminée, on distille : il passe d'abord du chlorure de phényle, et au delà de 360°, un liquide huileux qui se prend en une masse cristalline incolore par l'agitation et le refroidissement ; on l'exprime, puis on la reprend par l'alcool aqueux bouillant qui, refroidi, laisse déposer le phosphénylate diphénylique cristallisé.

Propriétés. — Ce corps est en belles aiguilles allongées blanches qui fondent à 63°,5. Il est soluble dans l'alcool, la benzine, l'éther, et insoluble dans l'eau.

Lorsqu'on le traite par une solution aqueuse de soude caustique, il n'est pas décomposé, avec une solution alcoolique du phosphénylate de soude neutre prend naissance. (Michaelis et Kæmmerer.)

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DE LA PHÉNYLPHOSPHINE.

La phénylphosphine donne, avec le zinc méthyle et le zinc éthyle, des phosphines mixtes, l'hydrogène étant remplacé par un radical alcoolique.

DIMÉTHYLPHÉNYLPHOSPHINE.

Formules { Équiv. . . . . $P(C^{12}H^5)(C^2H^3)^2$
Atom. . . . . $P(C^6H^5)(CH^3)^2$.

La formation de ce corps a lieu quand on fait agir le chlorure de phosphényle sur le zinc méthyle.

On le prépare en opérant comme il sera indiqué plus loin à propos du dérivé éthylé.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, très réfringent, plus léger que l'eau et insoluble dans ce véhicule.

Il bout à 192°, sa densité est égale à 0,977 à 11°. Son odeur rappelle celle de la marée.

Exposée à l'air, la diméthylphénylphosphine s'oxyde facilement en donnant un *oxyde* $P(C^{12}H^5)(C^2H^3)^2O^2$, cristallisable en belles aiguilles.

Soumise à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec, elle donne naissance d'abord à un *monochlorhydrate* solide, puis à un *dichlorhydrate* liquide.

Ces deux corps sont analogues aux correspondants éthylés qui seront décrits plus loin avec quelques détails.

La diméthylphénylphosphine se combine aux iodures méthylique et éthylique en formant des phosphines de la quatrième espèce.

Ces iodures quaternaires sont susceptibles de donner des *hydrates* quand on les fait digérer avec de l'oxyde d'argent dans l'eau bouillante.

Action du bromure d'éthylène sur la diméthylphénylphosphine.

Lorsqu'on fait réagir équivalents égaux des deux corps, ils se combinent pour donner un composé analogue à ceux qu'Hofmann a étudiés à propos de la triéthylphosphine, c'est le *bromure de brométhyldiméthylphénylphosphonium :*

$$P(C^{12}H^5)(C^2H^3)^2(C^4H^4Br),Br.$$

Pour le préparer à l'état de pureté on lave avec de l'éther le gâteau cristallin obtenu dans la réaction indiquée, puis on exprime et on fait cristalliser dans l'eau.

Ce corps, très soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant, l'est assez peu dans l'éther.

Il fond vers 173°.

La solution aqueuse, traitée par l'azotate d'argent, perd la moitié de son brome.

Traitée par l'oxyde d'argent, elle abandonne la totalité du brome. Le bichlorure de platine se combine à ce bromure de phosphonium en donnant un précipité rouge orangé cristallin de formule

$$[P(C^{12}H^5)(C^2H^3)^2(C^4H^4Br)Br]^2PtCl^4.$$

Lorsqu'on fait agir du brome sur le bromure de brométhyldiméthylphosphonium, on obtient un nouveau corps contenant en plus 2 molécules de brome qu'il perd facilement.

Si l'on fait réagir sur une solution alcoolique de bromure de brométhyldiméthylphénylphosphonium, de la diméthylphosphine, il se forme un bromure de diphosphonium,

$$P^2(C^4H^4)(C^{12}H^5)^2(C^2H^3)^4,Br^2.$$

Ce corps est peu soluble dans l'alcool froid; il fond au delà de 300°.

Lorsqu'on le traite par l'azotate d'argent tout le brome est précipité.

Le *bromure d'éthylène-tétraméthyldiphényldiphosphonium* peut fixer $5Br^2$. Le composé obtenu est soluble à chaud dans l'acide acétique ; par le refroidissement il se dépose des aiguilles jaunâtres qui sont constituées par le bromure diphosphonique plus $2Br^2$.

Cet hexabromure du diphosphonium ne s'altère pas à l'air, il fond à 171° et ne perd que lentement son brome à chaud (Gleichm .)

DIÉTHYLPHENYLPHOSPHINE.

Formules { Équiv. . . . . $P \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ (C^4H^5)^2 \end{array} \right.$
Atom. . . . . $P(C^6H^5)(C^2H^5)^2$.

Formation. — On traite le chlorure de phosphényle en solution benzinique par le zinc éthyle.

Préparation. — On fait arriver goutte à goutte dans un ballon contenant une solution de zinc éthyle dans la benzine, et traversé par un courant d'acide carbonique, une solution benzinique de chlorure de phosphényle. Le ballon étant refroidi par la glace, la réaction est modérée, et au bout de quelque temps on voit se former deux couches; la première, la plus légère, est constituée par de la benzine, la seconde est constituée par une combinaison de la diéthylphénylphosphine avec le chlorure de zinc. On distille pour chasser la benzine, puis on isole la base phosphorée par distillation avec de la soude concentrée et des fragments de potasse.

Voici l'équation qui peut rendre compte de la réaction :

$$P(C^{12}H^5)Cl^2 + (C^4H^5)^2Zn^2 = 2ZnCl + P(C^{12}H^5)(C^4H^5)^2.$$

Propriétés. — La diéthylphénylphosphine est un liquide incolore, bouillant à 222° et possédant une odeur tenace. Sa densité à + 15° est égale à 0,957. Exposée à l'air, elle s'oxyde difficilement. Si on la chauffe dans l'oxygène, elle s'enflamme et laisse un dépôt de charbon. Dans une atmosphère de chlore, elle s'enflamme également; mais si le chlore est dilué, elle s'y combine. Il y a aussi combinaison avec incandescence quand on la chauffe avec le soufre en poudre.

Les acides se combinent facilement à la diéthylphénylphosphine, mais les sels obtenus ne sont pas cristallisables.

La diéthylphénylphosphine est susceptible de donner deux combinaisons avec l'acide chlorhydrique ; la première, $P(C^{12}H^5)(C^4H^5)^2HCl$, est une masse cristalline qui prend naissance quand on la traite par un courant de gaz chlorhydrique sec, la seconde, $P(C^{12}H^5)(C^4H^5)2HCl$, est un liquide épais légèrement coloré qui se forme quand on continue l'action de l'acide chlorhydrique sur la première combinaison.

Cette phosphine mixte donne donc un *monochlorhydrate* et un *dichlorhydrate*.

Si l'on soumet celui-ci à la distillation, il se décompose en acide chlorhydrique et base libre qui reforme en partie du monochlorhydrate.

Le monochlorhydrate est soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, sous lequel on peut le conserver. La solution aqueuse est précipitée par le bichlorure de platine.

CHLORURE DIÉTHYLPHÉNYLPHOSPHINIQUE.

$$P(C^{12}H^5)(C^4H^5)^2Cl^2.$$

Ce corps est préparé en faisant arriver un courant de chlore dilué dans la diéthyl-

phénylphosphine. On obtient un liquide épais qu'on prive de l'excès de chlore qu'il contient par un courant d'acide carbonique sec.

L'odeur de ce composé est agréable; chauffé, il se décompose avec dépôt de charbon; placé dans un mélange réfrigérant, il se concrète en une masse cristalline. Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. Exposé à l'air, il donne de faibles fumées.

SULFURE DE DIÉTHYLPHÉNYLPHOSPHINE.

$$P(C^{12}H^5)(C^4H^5)^2S^2.$$

Il se produit directement par l'action du soufre.

C'est un liquide oléagineux, d'une odeur nauséabonde, bouillant vers 370°. Il est insoluble dans l'eau.

OXYDE DE DIÉTHYLPHÉNYLPHOSPHINE.

Form. { Éq. $P(C^{12}H^5)(C^4H^5)^2O^2$
 At. $P(C^6H^5)(C^2H^5)^2O$.

Formation. — 1° Par l'oxydation directe de la base libre;

2° Quand on traite par l'eau le chlorure diéthylphosphinique.

Préparation. — On évapore au bain-marie la solution aqueuse de ce chlorure; quand la liqueur est épaissie, on y ajoute de l'oxyde d'argent pour fixer l'acide chlorhydrique, puis on distille; au-dessus de 360°, il passe un liquide incolore qui cristallise dans le récipient. C'est l'oxyde cherché.

Propriétés. — C'est un corps solide, déliquescent, qui possède une odeur agréable. Il fond à 56°, et est très soluble dans l'eau.

IODURE DE TRIÉTHYLPHÉNYLPHOSPHONIUM.

Form. { Éq. $P(C^{12}H^5)(C^4H^5)^3.I$
 At. $P(C^6H^5)(C^2H^5)^3I$.

Il y a production de ce corps quand on fait réagir à froid l'iodure d'éthyle sur la diéthylphénylphosphine.

Cet iodure est insoluble dans l'éther, on profite de cette propriété pour le débarrasser des composants qui sont solubles dans ce véhicule. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il se présente en belles aiguilles cristallines groupées en feuilles de fougère qui fondent vers 115°. Traité par la potasse, il n'est pas décomposé; mais il y a formation d'un *hydrate* quand on le fait digérer dans l'eau bouillante avec de l'oxyde d'argent.

Cet hydrate est très avide d'eau et d'acide carbonique; il possède des propriétés alcalines très prononcées, et précipite les sels métalliques. Sa solution chlorhydrique est précipitée par le chlorure de platine.

IODURE DE MÉTHYLDIÉTHYLPHÉNYLPHOSPHONIUM.

$$P(C^2H^3)(C^4H^5)^2(C^{12}H^5).I.$$

Il s'obtient quand on traite la diéthylphénylphosphine par l'iodure de méthyle.

C'est un corps solide, fondant à 95°, susceptible de donner un hydrate et un chloroplatinate comme le corps précédent.

COMPOSÉS DIPHÉNYLIQUES.

DIPHÉNYLPHOSPHINE.

$$\text{Form.} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Éq.} & PH(C^{12}H^5)^2 \\ \text{At.} & (C^6H^5)^2PH. \end{array} \right.$$

Formation. — Elle a lieu quand on traite le chlorure de phosphodiphényle par l'eau, ou la soude faible, à l'abri du contact de l'air.

Il se forme en même temps de l'acide diphénylphosphinique,

$$2P(C^{12}H^5)^2Cl + 2H^2O^2 = PH(C^{12}H^5)^2 + PH(C^{12}H^5)^2O^4 + 2HCl.$$

Préparation. — Pour la préparer, on place le chlorure de phosphodiphényle dans une cornue tubulée traversée par un courant d'hydrogène. Dans la tubulure de cette cornue s'engage exactement un entonnoir à robinet au moyen duquel on fait arriver goutte à goutte une solution étendue de soude caustique; lorsque la réaction est terminée, on chauffe au bain-marie : la diphénylphosphine se rassemble à la surface en une couche huileuse; on la recueille et on la dessèche sur de la potasse, puis on distille dans un courant d'hydrogène.

Propriétés. — La diphénylphosphine est un liquide incolore, d'une odeur repoussante, mais cependant moins tenace que celle de la base monophénylée. Elle bout à 280°.

Exposée à l'air, elle s'oxyde lentement; l'acide azotique l'oxyde rapidement et donne de l'acide diphénylphosphinique.

La diphénylphosphine est une base faible; combinée avec les acides, elle donne des sels facilement décomposables par l'eau.

CHLORURE DE PHOSPHODIPHÉNYLE.

Form. $\begin{cases} \text{Éq. } P(C^{12}H^5)^2Cl \\ \text{At. } P(C^6H^5)^2Cl. \end{cases}$

Ce composé est formé :

1° En chauffant à 280° en tubes scellés le dichlorure de phosphényle (A. Broglie) :

$$2P(C^{12}H^5)Cl^2 = PCl^3 + P(C^{12}H^5)^2Cl;$$

2° En chauffant le mercure diphényle avec le dichlorure de phosphényle (Michaelis).

Préparation. — On chauffe au réfrigérant ascendant, à 220°, 35 grammes de mercure diphényle sec avec 30 grammes de dichlorure de phosphényle; on reprend la masse par la benzine et on distille la solution. Le chlorure de phosphodiphényle passe vers 300°.

Propriétés. — Exposé à l'air, il absorbe l'oxygène et l'humidité et se transforme en acide diphénylphosphinique. Sa densité à $+15° = 1{,}229$.

Avec le chlore, il donne un trichlorure $P(C^{12}H^5)^2Cl^3$, qui, traité par l'eau bouillante, donne de l'*acide diphénylphosphinique*.

ACIDE DIPHÉNYLPHOSPHINIQUE.

Form. $\begin{cases} \text{Éq. } P(C^{12}H^5)^2HO^4 \\ \text{At. } P(C^6H^5)^2.O^2H. \end{cases}$

Formation. — Il y a production de cet acide :

1° Par l'action de l'eau bouillante sur le chlorure de phosphodiphényle;

2° Quand on traite le chlorure de phosphényle, chauffé à 100°, par une faible quantité d'eau (Michaelis et Gœtter) ;

3° Lorsque l'on chauffe ensemble le chlorure de phosphényle en excès avec du mercure diphényle ;

4° Quand on traite le sulfure d'isophosphényle par l'acide nitrique (Kœhler et Michaelis) ;

5° En chauffant pendant longtemps le diphosphényle au delà de son point de fusion, puis oxydant le produit obtenu par l'acide nitrique;

6° Par l'oxydation de la diphénylphosphine avec l'acide azotique.

Préparation. — 1° On chauffe à une température de 200° du mercure diphényle avec un grand excès de chlorure de phosphényle. On reprend ensuite par la benzine, puis l'on distille jusqu'à ce que la température ait atteint 240°. Le résidu traité

par un grand excès d'eau donne une masse visqueuse qu'on lave, puis qu'on traite par l'acide azotique; il se forme des cristaux d'acide diphénylphosphinique; on les recueille et on les purifie par des cristallisations successives dans l'acide azotique étendu et bouillant et dans l'alcool.

2° L'acide diphénylphosphinique peut aussi se préparer plus facilement en ajoutant goutte à goutte de l'eau distillée (6gr,7) dans du chlorure de phosphényle porté à 100° (63 grammes). Il se produit une réaction très vive et le liquide se divise en deux couches qui se mélangent en chauffant à 250°. Par le refroidissement on obtient une masse cristalline qu'on lave à l'eau, puis à l'alcool.

L'eau enlève des acides phosphényleux et phosphénylique, l'alcool renferme l'acide diphénylphosphinique.

On purifie ce dernier par des cristallisations successives.

Le rendement est de 30 pour 100 du chlorure de phosphényle employé.

Propriétés. — L'acide diphénylphosphinique est solide, on peut l'obtenir en cristaux volumineux appartenant sans doute au système triclinique (Gœtter et Michaelis). Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool bouillant.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond à 174°; si l'on chauffe vers 250°, il se transforme dans l'anhydride correspondant $P^2(C^{12}H^5)^4O^6$.

Il est soluble à chaud dans l'acide nitrique concentré, et se dépose en aiguilles par le refroidissement.

Il se dissout dans l'ammoniaque, d'où les acides étendus le précipitent. Cette solution ammoniacale, traitée par le nitrate d'argent, donne un volumineux précipité de diphénylphosphinate d'argent, $P(C^{12}H^5)^2AgO^4$.

Diphénylphosphinates.

Les sels solubles cristallisent très bien.

Sel de calcium, $P(C^{12}H^5)^2CaO^4 + 3HO$.

Il cristallise dans le système triclinique et est plus soluble à froid qu'à chaud.

Éther éthylique. — L'éther éthylique de l'acide diphénylphosphinique cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 165°.

COMPOSÉS DIPHÉNYLIQUES MIXTES.

DIPHENYLMÉTHYLPHOSPHINE.

$$P(C^{12}H^5)^2(C^2H^3).$$

Formation. — On traite le chlorure de phosphodiphényle par le zinc éthyle.

Préparation. — Mélangez dans un courant d'acide carbonique les deux corps en solution dans la benzine; il se produit du chlorure de zinc qui reste combiné à la

base phosphorée ; on l'isole en traitant par la soude. On dessèche ensuite sur du chlorure de calcium et on distille.

Propriétés. — La diphénylméthylphosphine est un liquide très réfringent, d'une consistance huileuse, elle bout à 284° ; sa densité est de 1.078 à + 15°. Elle est insoluble dans l'éther, mais se mélange à l'alcool et à la benzine en toutes proportions.

Exposée à l'air, elle absorbe rapidement l'oxygène en donnant une masse cristalline, l'oxyde de diphénylméthylphosphine.

IODURE DE DIPHÉNYLDIMÉTHYLPHOSPHONIUM.

$$P(C^{12}H^5)^2(C^2H^3)^2.I.$$

La diphénylméthylphosphine, traitée par l'éther méthyliodhydrique, donne l'iodure de diphénylméthylphosphonium ; la formation est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Ce corps se présente en aiguilles, fusibles à 241°, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'éther, mais solubles dans l'alcool.

Il subit une décomposition profonde lorsqu'on le soumet à une haute température.

Le chloroplatinate est soluble dans l'eau bouillante, et par refroidissement il cristallise en aiguilles orangées.

DIPHÉNYLÉTHYLPHOSPHINE.

$$P(C^{12}H^5)^2(C^4H^5)$$

Elle prend naissance dans les mêmes conditions que le composé méthylique.

La diphényléthylphosphine est un liquide huileux, incolore qui bout vers 293°, elle est soluble dans l'alcool et la benzine.

Au contact de l'air, elle absorbe l'oxygène avec facilité en donnant un oxyde solide.

IODURE DE DIÉTHYLDIPHÉNYLPHONIUM.

$$P(C^{12}H^5)^2(C^4H^5)^2.I.$$

Il y a production de ce corps quand on traite la phosphine précédente par l'éther éthyliodhydrique.

Il se présente en cristaux incolores, fusibles à 204°, inaltérables à la lumière.

Le chloroplatinate est en cristaux orangés insolubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide.

IODURE DE DIPHÉNYLÉTHYLMÉTHYLPHOSPHONIUM.

$$P(C^{12}H^5)^2(C^4H^5)(C^2H^3)I.$$

Ce corps est identique avec l'iodure de diphénylméthyléthylphosphonium dont on a parlé plus haut.

Il est obtenu en ajoutant de l'éther méthyliodhydrique à de la diphényléthylphosphine. Il est identique avec l'*iodure de diphénylméthyléthylphosphonium* obtenu en ajoutant de l'éther iodhydrique à la diphénylméthylphosphine. Pour l'isoler on traite le liquide obtenu par l'éther. On reprend par l'alcool, et on traite cette solution alcoolique de nouveau par l'éther; on obtient ainsi des lamelles disposées en feuilles de fougère.

L'iodure de diphénylméthyléthylphosphonium fond à 181°, il a une saveur très amère, il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther.

Traité par l'oxyde d'argent, il donne l'hydrate d'oxyde de diphénylméthyléthylphosphonium. Cet hydrate est sirupeux, très amer, et d'une alcalinité très prononcée.

Sa solution chlorhydrique, traitée par le chlorure de platine, donne un chloroplatinate qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles rougeâtres, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool.

Cet hydrate se combine aussi facilement à l'acide picrique en donnant un sel

$$P(C^{12}H^5)^2(C^2H^3)(C^4H^5).C^{12}H^2(AzO^4)^3O^2$$

cristallisable en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau.

Chauffé, ce corps fond à 86°; il bout à une température très élevée, et se décompose sans qu'il y ait déflagration.

COMPOSÉS TRIPHÉNYLIQUES.

TRIPHÉNYLPHOSPHINE.

$$\text{Formule}\begin{cases}\text{Éq. } P(C^{12}H^5)^3\\ \text{At. } P(C^6H^5)^3.\end{cases}$$

Formation. — Il y a production de ce composé :

1° Quand on fait agir du sodium à froid sur un mélange, dissous dans l'éther, de chlorure de phosphényle et de benzine monobromée (Michaelis et Gleichmann) :

$$P(C^{12}H^5)Cl^2 + 2C^{12}H^5Br + 4Na = P(C^{12}H^5)^3 + 2NaCl + 2NaBr;$$

2° En faisant un mélange de 1 molécule de chlorure phosphoreux, de 3 molécules

de bromobenzine et d'éther (3 à 4 fois le volume des deux corps), puis en traitant par de petits fragments de sodium (Michaelis et Reese).

Préparation. — 1° Elle s'effectue facilement d'après le premier mode. On laisse en contact trois à quatre jours, puis on achève la réaction en chauffant légèrement. Par l'évaporation de l'éther, on obtient une masse cristalline de triphénylphosphine, qu'on purifie par expression et cristallisations successives dans le même véhicule.

2° Par le second procédé de formation, la réaction est très vive; on la modère en plongeant le ballon renfermant le mélange dans de l'eau froide. Après 12 heures de repos on fait bouillir pendant quelque temps au réfrigérant ascendant. On reprend la masse par l'éther; la solution obtenue laisse par évaporation un liquide visqueux qui se prend rapidement en un gâteau cristallin. On l'exprime, puis on purifie par des cristallisations dans l'alcool chaud, ou dans l'éther.

Le rendement est assez satisfaisant.

Propriétés. — La triphénylphosphine se présente sous la forme de prismes brillants ou de tables insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Chauffée dans une atmosphère d'hydrogène, elle fond à 75° et distille au-dessus de 360°. Elle ne s'oxyde pas à la température de son point de fusion.

L'acide chlorhydrique même concentré ne la dissout pas, mais l'acide iodhydrique s'y combine en donnant l'*iodure de triphénylphosphonium* $P(C^{12}H^5)^3HI$.

(Michaelis et Gleichmann.)

Si l'on traite la triphénylphosphine par un courant de chlore sec, on obtient un liquide jaune qui, traité par la soude étendue ou même par l'eau, donne un *hydrate de triphénylphosphonium*. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, dans lequel il cristallise en longs prismes; il fond à 148°.

Chauffé à 100°, cet hydrate se convertit en oxyde de triphénylphosphine.

SULFURE DE TRIPHÉNYLPHOSPHINE.

$$P(C^{12}H^5)^3S^2.$$

On l'obtient en faisant agir le soufre sur la phosphine, les deux corps étant dissous dans le sulfure de carbone.

Il se présente sous la forme de longues aiguilles fusibles vers 150°, insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool, la benzine, etc.

IODURE DE MÉTHYLTRIPHÉNYLPHOSPHONIUM.

$$P(C^2H^3)(C^{12}H^5)^3.I.$$

On l'obtient en faisant réagir à froid l'éther méthyliodhydrique sur la triphénylphosphine.

C'est un corps cristallisé en lamelles brillantes qui fondent vers 165°-166°.

Le composé éthylique s'obtient facilement en chauffant l'iodure d'éthyle avec la phosphine triphénylique.

COMPOSÉS DIPHOSPHONIQUES.

DIPHOSPHÉNYLE.

Form. { Éq. $P^2(C^{12}H^5)^2$
At. $P^2(C^6H^5)^2 = (C^6H^5)P = P(C^6H^5)$.

Syn. : Phosphobenzol.

La préparation et les propriétés de ce corps ont été décrites par Kœhler et Michaelis.

Formation. — Il y a production de phosphobenzol quand on traite à froid le chlorure de phosphényle par la phénylphosphine :

$$P(C^{12}H^5)H^2 + P(C^{12}H^5)Cl^2 = P^2(C^{12}H^5)^2 + 2HCl.$$

Préparation. — Elle s'effectue dans un courant d'hydrogène. Il reste une masse dure qu'on épuise par l'éther absolu jusqu'à ce que le résidu insoluble ne donne plus de réaction avec le nitrate d'argent après son attaque par l'acide nitrique.

On sèche alors ce résidu dans un courant d'hydrogène.

Propriétés. — Le diphosphényle est une poudre jaune, insoluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, mais soluble dans la benzine bouillante.

Il fond vers 150° et se concrète en une masse cristalline. Maintenu longtemps au delà de son point de fusion, il donne après refroidissement une masse pâteuse qui, oxydée par l'acide nitrique, donne de l'acide diphénylphosphinique, fusible à 196°, et de l'acide phosphorique.

Exposé à l'air, il s'oxyde lentement en donnant de l'*oxyde de diphosphényle.*

Dans un courant de chlore pur, il y a une attaque violente; si le gaz est dilué dans de l'acide carbonique, il se forme du chlorure de phosphényle : avec l'oxyde il y aurait production d'oxychlorure, $P(C^{12}H^5)Cl^2O^2$.

Le diphosphényle, traité par l'acide nitrique étendu, donne de l'acide phosphényleux et avec l'acide concentré on obtient de l'acide phosphénylique.

Avec l'acide chlorhydrique concentré, il y a dédoublement en phénylphosphine et acide phosphényleux.

Le diphosphényle, traité par l'acide sulfurique concentré, s'y dissout en s'oxydant et il y a dégagement d'acide sulfureux.

Les alcalis sont sans action.

DIPHOSPHOBENZIDE.

Form. { Éq. $P^2C^{12}H^6O^2$.
At. $(C^6H^5)P{=}P{-}OH$.

Michaelis a ainsi désigné un composé phénylique phosphoré correspondant à la diazobenzide, et qu'il obtient de la façon suivante :

Dans du dichlorure de phosphényle on fait arriver un courant d'hydrogène phosphoré inflammable desséché ; le chlorure se transforme bientôt en une huile jaunâtre épaisse, et il se dégage de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable et du gaz chlorhydrique.

Le liquide visqueux obtenu finalement est traité par l'alcool, avec lequel on le triture longuement. On obtient ainsi une poudre jaunâtre qui est la diphosphobenzide.

La diphosphobenzide est soluble dans le sulfure de carbone, peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau et l'alcool. Elle est inaltérable à l'air.

Soumise à l'action de l'acide nitrique chaud, elle donne un liquide jaune qui, par l'action de la chaleur, devient de plus en plus foncé et finalement incolore. Il se forme dans cette action des acides phosphoreux et phosphénylique.

Le *bromure d'éthylène hexaphénylphosphonium*, $P^2(C^4H^4)(C^{12}H^5)^6Br^2$, s'obtient par l'action du bromure d'éthylène sur la triphénylphosphine.

C'est une poudre cristalline, fusible au-dessus de 300°, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

COMPOSÉS TÉTRAPHOSPHONIQUES.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE MONOPHÉNYLE.

Form. { Éq. $P^4H(C^{12}H^5)$
At. $P^4 \begin{cases} (C^6H^5) \\ H \end{cases}$

Nous avons vu, à propos de l'action de l'eau sur le chlorure de phosphényle, que le phosphure d'hydrogène phénylé prend naissance dans les conditions suivantes :

Dans du dichlorure de phosphényle chauffé à 100° (63 grammes environ) on fait arriver goutte à goutte de l'eau distillée (6 gr,7) ; il s'établit une réaction violente et le liquide se divise en deux couches. On chauffe à 250° : les deux couches se mélangent, et par le refroidissement on obtient une masse d'un jaunâtre qu'on lave à l'eau, puis à l'alcool. Il reste un résidu mou, jaunâtre, qui se dissout dans le sulfure de carbone. La solution sulfocarbonique évaporée laisse déposer des flocons qui constituent le phosphure d'hydrogène monophénylé. Ils se redissolvent très difficilement dans le sulfure de carbone.

Ce corps est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Projeté dans un flacon de chlore, il s'enflamme brusquement. Placé dans un courant de chlore dilué dans l'acide carbonique, il se transforme en chlorure phosphoreux et en dichlorure de phosphényle :

$$P^4(C^{12}H^5)H + 6Cl^2 = 3PCl^5 + P(C^{12}H^5)Cl^2 + HCl.$$

L'acide azotique le transforme en acide phosphorique et acide phosphénylique.

La solution sulfocarbonique d'où le phosphure phénylé s'est déposé, évaporée jusqu'à siccité, puis reprise par le sulfure de carbone, donne des aiguilles mamelonnées jaunâtres qui ont pour formule

$$P^5H(C^{12}H^5)^2O^4.$$

On peut envisager ce corps comme le phosphure solide dans lequel un équivalent d'hydrogène est remplacé par $C^{12}H^5$ et l'autre par l'acide phosphényleux moins un équivalent d'hydrogène. On pourrait alors l'écrire :

$$P^4 \begin{cases} C^{12}H^5 \\ PH(C^{12}H^5)O^4. \end{cases}$$

Ce composé se présente sous la forme d'aiguilles jaunâtres. Traité par le chlore, il donne du chlorure de phosphore et de l'oxychlorure de phosphényle.

Avec l'acide azotique, on obtient de l'acide phosphorique et de l'acide phosphénylique.

HOSPHINES CRÉSYLIQUES.

Les composés de cette série sont peu connus, ils ont été étudiés par MM. Michaelis, Lange et Paneck. Dans ces derniers temps cependant leur histoire s'est considérablement enrichie; les composés paracrisyliques de la phosphine primaire ont été surtout décrits.

PARACRÉSYLPHOSPHINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots\ldots & PH^2(C^{14}H^7) \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & PH^2(C^7H^7) \end{cases}$$

On l'obtient lorsque l'on chauffe l'acide crésylphosphineux à 180° :

$$3[P(C^{14}H^7)H^2O^4] = 2PH^2(C^{14}H^7)O^6 + PH^2(C^{14}H^7).$$

On la purifie en distillant le produit obtenu dans un courant de gaz carbonique.

Propriétés. — La crésylphosphine est un liquide incolore, d'une odeur on ne peut plus désagréable et qu'il est dangereux de respirer.

Exposée à l'air, elle s'oxyde rapidement; traitée par l'acide nitrique, elle s'enflamme brusquement.

L'acide iodhydrique sec, ou en solution concentrée, se combine avec la crésylphosphine en donnant l'*iodure de crésylphosphonium*, $PH^3(C^{14}H^7).I$.

Ce sel cristallise en belles aiguilles brillantes et incolores; chauffé, il se sublime vers 340° en cristaux cubiques.

DICHLORURE DE PHOSPHOPARACRÉSYLE.

Formules { Équiv. . . . . $P(C^{14}H^7)Cl^2$
Atom.. . . . . $P(C^7H^7)Cl^2$.

Formation. — Il prend naissance : 1° dans l'action simultanée du chlorure d'aluminium et du trichlorure de phosphore sur le toluène (Michaelis);
2° En traitant par le chlorure phosphoreux le mercure-dicrésyle (para).

Préparation. — Pour le préparer, on chauffe pendant 36 heures au bain de sable un mélange de 200 grammes de chlorure phosphoreux, 30 grammes de chlorure d'aluminium et 150 grammes de toluène. Il se forme deux couches, la plus légère renferme le chlorure de phosphocrésyle; on la sépare au moyen d'un entonnoir à robinet. Pour avoir le composé à l'état de pureté, on place le produit impur dans un mélange réfrigérant : la masse solide obtenue est exprimée, puis liquéfiée de nouveau et soumise plusieurs fois au même traitement. (Michaelis et Paneck.)

Dans cette préparation, il faut qu'il y ait une petite quantité d'eau en présence, car il est à remarquer que si l'on opérait avec des produits anhydres et récemment préparés, l'expérience ne donnerait pas de bons résultats. (Michaelis et Paneck.)

Propriété. — Le chlorure de phosphoparacrésyle cristallise en longues aiguilles enchevêtrées qui fondent à + 25° et distillent à 245°.

Traité par l'eau, il se décompose en donnant de l'acide crésylphosphineux. Placé dans un courant de chlore sec, il se transforme en tétrachlorure.

Lorsque l'on verse une goutte du chlorure de phosphocrésyle sur de l'éthylate de sodium, imprégné d'éther et placé dans un mélange réfrigérant, on obtient un éther neutre facilement saponifiable par l'eau, de formule $P(C^{12}H^5)(C^4H^4)C^4H^6O^2)$.

Cet éther est liquide, il possède une odeur très désagréable et distille vers 280°.

TÉTRACHLORURE DE PHOSPHOPARACRÉSYLE.

Formules { Équiv. . . . . $P(C^{14}H^7)Cl^4$
Atom. . . . . $P(C^7H^7)Cl^4$

Formation. — Il s'obtient quand on traite le dichlorure de phosphocrésyle par le chlore.

Propriétés. — Ce corps se présente sous la forme d'une masse cristalline ressemblant assez au perchlorure de phosphore. Il fond à 42°. Il est soluble dans la benzine, dans laquelle il cristallise en petits cristaux prismatiques.

Soumis à l'action de la chaleur, il perd facilement 2 équivalents de chlore pour se transformer en dichlorure. A 200° et sous pression, il se décompose en donnant en outre du protochlorure de phosphore et un toluène dichloré :

$$2[P(C^{14}H^7)Cl^4] = P(C^{14}H^7)Cl^2 + C^{14}H^6Cl^2 + PCl^3 + 2HCl.$$

A l'air humide, il absorbe rapidement la vapeur d'eau et donne un oxychlorure $P(C^{14}H^7)Cl^2O^2$, puis de l'acide crésylphosphinique. La même transformation s'effectue avec l'eau.

Quand on fait agir l'acide sulfureux sur le tétrachlorure, on obtient de l'oxychlorure de soufre $S^2O^2Cl^2$ et l'oxychlorure paracrésylphosphinique.

Celui-ci est un liquide incolore, d'une consistance sirupeuse ; il bout à 285°.

ACIDE PARACRÉSYLPHOSPHINEUX.

Formules { Équiv. . . . . $PH^2(C^{14}H^7)O^4$
Atom. . . . . $PH^2(C^7H^7)O^2$.

On prépare cet acide en traitant par l'eau le dichlorure de phosphoparacrésyle.

C'est un corps solide, cristallisable en lames quadratiques transparentes fusibles à 105° ; il est presque insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool.

Chauffé, il se décompose en paracrésylphosphine et acide crésylphosphinique.

L'acide nitrique fumant le transforme aussi en acide crésylphosphinique, mais en même temps il se forme des dérivés nitrés qui ont été peu étudiés.

L'acide crésylphosphineux est monobasique ; quelques-uns de ses sels ont été décrits.

Sel de potassium, $PH(C^{14}H^7)KO^4$.
Il cristallise en fines aiguilles groupées en faisceaux.

Sel d'ammoniaque, $PH(C^{14}H^7).AzH^4O^4$.
Il se présente en lamelles cristallines nacrées, peu altérables à l'air.

Sel de baryum, $PH(C^{14}H^7)BaO^4 + HO$.

Sel de plomb, $PH(C^{14}H^7)PbO^4$.
C'est un précipité cristallin anhydre, très peu soluble dans l'eau.

Sel de cuivre, $PH(C^{14}H^7)CuO^4 + 2H^2O^2$.
On l'obtient facilement en traitant sa solution aqueuse par l'alcool.
Il se décompose lorsqu'on le chauffe à 70°.

ACIDE PARACRÉSYLPHOSPHINIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $P(C^{14}H^7)H^2O^6$
Atom. . . . . $P(C^7H^7)H^2O^3$

Cet acide prend naissance :

1° Lorsqu'on traite le tétrachlorure de phosphényle par l'eau ;

2° Quand on décompose par la chaleur l'acide crésylphosphineux ;

3° Par l'oxydation de ce dernier acide.

Propriétés. — L'acide crésylphosphinique cristallise en longues aiguilles feutrées, fusibles à 189°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther.

Traité par le chlore ou le brome, il se décompose et donne du toluène chloré ou bromé et de l'acide orthophosphorique.

Cet acide est bibasique ; mais outre les deux séries normales de sels, il produit encore des sels plus acides analogues aux quadroxalates.

Sel de potassium diacide, $PH(C^{14}H^7)KO^6 + PH^2(C^{14}H^7)O^6$.

On l'obtient en ajoutant de l'acide libre au sel de potassium. Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante, et insoluble dans l'alcool. Il se dépose par le refroidissement de la solution aqueuse bouillante en aiguilles brillantes et incolores, parfaitement caractéristiques.

Sel de baryum diacide. C'est un précipité cristallin peu soluble qu'on obtient par double décomposition.

Sel de calcium. Il est analogue au précédent.

Sel acide d'argent, $P(C^{14}H^7)HAgO^6$.

On l'obtient en lamelles brillantes, décomposables à la lumière, quand on traite l'acide par l'azotate d'argent.

Sel neutre d'argent, $P(C^{14}H^7)Ag^2O^6$.

C'est un précipité caillebotté, qu'on obtient en traitant l'azotate d'argent par le sel neutre d'ammonium.

ACIDE TRICHLOROCRÉSYLPHOSPHINIQUE.

Michaelis et Lange ont ainsi appelé un acide qui se forme quand on fait agir le trichlorure de phosphore sur le toluène.

Préparation. — Dans un tube chauffé servant de cohobateur, on fait arriver les

deux corps cités en vapeur. Au bout de 10 à 12 jours on soumet le produit obtenu à la distillation fractionnée; il passe à 175° de la benzine chlorée, puis la température monte rapidement vers 260°-275°, et il passe un liquide sirupeux limpide qui laisse déposer un produit solide formé de stilbène $C^{28}H^{12}$ et de dibenzyle $C^{28}H^{14}$. On décante, puis on distille à l'effet de séparer complètement ces carbures.

Le point d'ébullition s'abaisse alors de 260°-275° à 250°. Le produit recueilli est traité par l'eau bouillante, puis saturé par un courant de chlore. Il se sépare des lamelles brillantes d'acide trichlorocrésylphosphinique, $PH^2(C^{14}H^4Cl^3)O^6$.

Propriétés. — Cet acide cristallise en paillettes volumineuses, qui fondent à 190°. Il s'altère quand on le distille. Il est insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante.

Le sel d'argent est une poudre blanche inaltérable à la lumière.

Parmi les *composés orthocrésyliques* on connait :

Le *chlorure de phospho-orthocrésyle*. Form. $\begin{cases} \text{Éq. } P(C^{14}H^7)Cl^2 \\ \text{At. } (PCl^2)_2C^6H^4(CH^3)_1 \end{cases}$

Ce sel est préparé au moyen du mercure dicrésyle (ortho) fusible à 107°. C'est un liquide ne se solidifiant pas même à la température de — 20°. Il bout à 244°.

L'*acide orthocrésylphosphineux*, qui se présente sous la forme d'un liquide huileux incristallisable. Quelques-uns de ses sels sont connus. Les sels de plomb, de cuivre, sont des précipités amorphes : le sel de calcium est $PH(C^{14}H^7)CaO^4 + HO$.

Il est cristallisé en lamelles incolores solubles dans l'eau.

L'*acide orthocrésylphosphinique*, qui est solide, en petits cristaux grenus qui fondent vers 141°. L'eau, l'alcool, l'éther le dissolvent.

Le sel d'argent neutre est un précipité blanc floconneux. (Michaelis et Paneck.)

COMBINAISONS XYLYLIQUES.

On connaît quelques combinaisons xylyliques; ce sont le chlorure (obtenu avec le xylène et le chlorure de phosphore et d'aluminium) de phosphoxylyle et les acides phosphineux et phosphiniques.

Leur préparation et leurs propriétés sont analogues à celles des composés crésyliques ; l'étude en est actuellement incomplète.

NAPHTYLPHOSPHINES.

CHLORURE DE PHOSPHONAPHTYLE.

Formule { Éq. $P(C^{20}H^7)Cl^2$
At. $P(C^{10}H^7)Cl^2$.

Formation. — On traite le mercure dinaphtyle par le trichlorure de phosphore.

Préparation. — On prépare en chauffant pendant 3 à 4 jours, vers 180°-200°, le mercure dinaphtyle avec un grand excès de chlorure phosphoreux.

Il se forme un produit solide qu'on sépare, puis qu'on épuise par le chlorure de phosphore.

On distille ensuite; le chlorure de phosphore passe d'abord, puis le thermomètre monte brusquement à 250°, et le chlorure phospho-naphtyleux passe à la distillation :

$$2PCl^3 + (C^{20}H^7)^2Hg^2 = Hg^2Cl^2 + 2P(C^{20}H^7)Cl^2.$$

Propriétés. — Le chlorure de phospho-naphtyle est un liquide huileux qui distille vers 250°. Traité par un courant de chlore sec, il donne le tétrachlorure de phosphonaphtyle. Sous l'influence de l'eau il se décompose en acide phosphonaphtyleux et acide chlorhydrique :

ACIDE NAPHTYLPHOSPHOREUX.

$$P(C^{20}H^7)H^2O^4.$$

Formation. — Cet acide prend naissance quand on traite par l'eau le dichlorure de phosphonaphtyle (Kelbe) :

$$P(C^{20}H^7)Cl^2 + 2H^2O^2 = P(C^{20}H^7)H^2O^4 + 2HCl.$$

Préparation. — Pour le préparer, on fait bouillir le chlorure avec l'eau jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs chlorhydriques; le nouveau corps formé se rassemble à la surface du liquide en gouttelettes huileuses.

On neutralise par un excès de carbonate de soude, puis on filtre. La solution saline étant traitée par l'acide chlorhydrique, l'acide naphtylphosphoreux se dépose sous la forme d'une masse caillebottée grisâtre qu'on purifie et qu'on fait cristalliser deux ou trois fois dans l'eau bouillante.

En même temps que l'acide naphtylphosphoreux, se produit une certaine quantité d'acide diphosphinique qui reste en gouttelettes insolubles quand on reprend la masse caillebottée par l'eau bouillante.

Propriétés. — L'acide naphtylphosphoreux se présente en aiguilles cristallines groupées en mamelons qui fondent vers 125°. Il est soluble dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'eau froide et presque insoluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Il est très soluble dans l'alcool, et assez peu dans l'éther.

L'acide naphtylphosphoreux est un réducteur énergique; il réduit les solutions de nitrate d'argent, etc....

ACIDE NAPHTYLPHOSPHINIQUE.

Cet acide se forme quand on traite le tétrachlorure de phosphonaphtyle par l'eau (W. Kelbe).

L'acide naphtylphosphinique, $P(C^{20}H^7)H^2O^6$, est cristallisé en longues aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante. Il fond à 190° ; chauffé davantage, il donne une masse vitreuse qui en s'hydratant au contact de l'air régénère l'acide primitif. A une température encore plus élevée il se décompose en naphtaline et acide métaphosphorique.

Le sel d'argent est un précipité blanc se colorant à la lumière.

DIÉTHYLNAPHTYLPHOSPHINE.

Form. { Éq. $P(C^4H^5)^2(C^{20}H^7)$
At. $P(C^2H^5)^2(C^{10}H^7)$.

On prépare la diéthylnaphtylphosphine au moyen du chlorure phosphonaphtyleux et du zinc éthyle.

On fait une solution du chlorure dans la benzine, puis on y ajoute peu à peu une solution de zinc éthyle dans la benzine, et l'on a soin de bien refroidir la masse pendant l'opération. La réaction qui se passe est la suivante :

$$P(C^{20}H^7)Cl^2 + (C^4H^5)^2Zn^2 = 2ZnCl + P(C^4H^5)^2(C^{20}H^7).$$

Lorsque l'opération est terminée, on distille pour séparer la benzine, puis le résidu est mélangé avec de l'acide chlorhydrique étendu. On fait bouillir, il se sépare alors des produits goudronneux qu'on enlève par filtration. On ajoute au liquide obtenu, de la lessive de soude qui précipite un mélange de diéthylnaphtylphosphine et d'oxyde de zinc. Pour isoler la première, on agite le liquide avec de l'éther à plusieurs reprises. On réunit ensuite toutes les liqueurs éthérées, on dessèche par le contact prolongé sur le chlorure de calcium et on distille au bain-marie, pour séparer l'éther.

La diéthylphosphine est un liquide jaunâtre d'une consistance huileuse, d'une odeur tenace et pénétrante rappelant celle de la base phénylique. Chauffée à 360° elle distille, en se décomposant partiellement.

Soumise à l'action de l'acide chlorhydrique sec, elle donne une combinaison solide, qui se liquéfie si l'action est trop prolongée.

IODURE DE TRIÉTHYLNAPHTYLPHOSPHONIUM.

$$P(C^{20}H^7)(C^4H^5)^3I.$$

On prépare ce corps en traitant la diéthylnaphtylphosphine par l'iodure d'éthyle. Le mélange se fait à équivalents égaux ; un faible dégagement de chaleur accompagne la réaction, on chauffe pour la compléter. Le liquide se prend par le refroidissement en une emasse cristalline. On purifie par des cristallisations dans l'eau.

L'iodure de triéthylnaphtylphosphonium se présente en lamelles incolores fusibles à 209°, et que la lumière colore en jaune.

ACIDE DINAPHTYLPHOSPHINIQUE.

Formule { Équiv. $PH(C^{20}H^7)^2O^4$
Atom. $P(C^{10}H^7)^2.O^2H.$

Dans la réaction du mercure dinaphtyle sur le chlorure de phosphore, il se produit, outre le chlorure de phosphonaphtyle, du chlorure de phosphodinaphtyle résultant d'une action secondaire du composé métallique sur le chlorure mononaphtylique déjà formé, c'est ce que représente l'équation

$$2P(C^{20}H^7)Cl^2 + (C^{20}H^7)^2Hg^2 = Hg^2Cl^2 + 2P(C^{20}H^7)^2Cl.$$

Ce chlorure, traité par l'eau, donne l'*acide dinaphtylphosphinique*, qui vient surnager en gouttelettes huileuses.

Si l'on recueille ces gouttelettes insolubles dans l'eau, on constate qu'elles se dissolvent dans l'alcool bouillant qui abandonne par le refroidissement des mamelons aiguillés d'acide dinaphtylphosphinique.

Cet acide se dissout dans les carbonates alcalins en dégageant l'acide carbonique ; les acides le précipitent de sa combinaison sous la forme d'une masse caséeuse.

CHAPITRE VI

RADICAUX DE LA SIXIÈME SÉRIE.

Formule générale M^2X^6.

Radicaux dérivés du tungstène.

TUNGSTÈNE MÉTHYLE.

Syn. : Wolfram-méthyle.

L'action réciproque du tungstène et de l'éther méthyliodhydrique a été constatée par M. Riche. La réaction est facile à produire en tube scellé avec du tungstène pulvérulent, obtenu par action du sodium sur le chlorure de tungstène. On chauffe vers 240°.

Le produit de la réaction étant distillé, on obtient une solution visqueuse qui, agitée avec un mélange éthéro-alcoolique chaud, laisse une huile indissoute. La solution éthéro-alcoolique abandonne par évaporation une substance cristallisée, qui est de l'*iodure de tungstène méthyle*. Les cristaux sont fusibles à 110°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther.

M. Cahours, au cours de ses recherches générales sur les radicaux organo-métalliques, a reproduit cette substance. D'après ses analyses, ces cristaux qui sont un *iodure de tungstène méthyle* contiennent 50,59 pour 100, 50,74 pour 100 d'iode, chiffre qui s'accorde avec la formule $(C^2H^3)^2TuI$, laquelle exige 51,00 pour 100 d'iode. Mais les propriétés générales du tungstène indiquent suffisamment que cet iodure doit être écrit $(C^2H^3)^4Tu^2I^2$. Le produit saturé que le tungstène peut donner étant Tu^2X^6, l'iodure obtenu est de l'iodure de tungstène tétraméthyle, et représente le terme de saturation.

Les acides décomposent cet iodure en mettant de l'iode en liberté.

Le *chlorure* s'obtient en traitant l'iodure par une solution chaude de sublimé :

$$(C^2H^3)^4Tu^2I^2 + 2HgCl = 2HgI + (C^2H^3)^4Tu^2Cl^2.$$

Par évaporation le chlorure se dépose en petits cristaux durs, qui sont purifiés par dissolution et recristallisation dans l'alcool.

Le *sulfate* se prépare avec le sulfate d'argent : par double décomposition entre ce sel et l'iodure, il se sépare de l'iodure d'argent et la liqueur contient le sulfate de tungstène méthyle. C'est un sel cristallisable mais déliquescent, ce qui nécessite l'évaporation dans le vide pour obtenir des cristaux. Il est peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool.

L'*azotate* est à rapprocher du sulfate au point de vue de la préparation et des propriétés. Il est encore plus déliquescent que le sulfate.

L'*oxyde de tungstène méthyle* est obtenu en traitant l'iodure de tungstène méthyle par l'oxyde d'argent :

$$(C^2H^3)^4Tu^2I^2 + 2AgO = 2AgI + (C^2H^3)^4Tu^2O^2.$$

Les sels de cet oxyde sont très difficilement cristallisables, ce qui tient à ce qu'ils sont déliquescents.

Avant de passer à l'étude des radicaux dérivés des carbures, nous ajouterons quelques mots.

Les radicaux métalliques dont on vient de faire l'étude ne sont point les seuls connus, car on a préparé d'autres radicaux que ceux indiqués précédemment. Mais l'étude de ces corps est trop peu avancée pour qu'on puisse utilement en parler ici. Cependant nous dirons que Halwachs et Schafarik ont étudié les produits organiques du *vanadium*. (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CIX, p, 206). Ils admettent que les radicaux de ce métal doivent rentrer dans la même série que ceux donnés par le soufre, l'étain et le silicium.

Le *vanadium* en poudre, résultant de la réduction du chlorure VCl^3 par l'hydrogène, réagit sur l'éther éthyliodhydrique à 180°, et donne un liquide rouge. Ce liquide est constitué par de l'éthyle, du vanadium et de l'iode. La formule semble être $(C^4H^5)^3VI$.

Mais dans la série du soufre, etc., le produit saturé a pour formule M^2X^4, et non MX^4 comme ici.

Le zinc éthyle a donné avec le chlorure d'uranyle un composé éthylé de l'*uranium*, (Hallwachs et Schafarik, *loc. cit.*, p. 208.)

TROISIÈME PARTIE

RADICAUX DÉRIVÉS DES CARBURES

Cette classe de radicaux métalliques composés a été établie par M. Berthelot et nous lui devons tout ce qu'on sait sur cette question. (*Ann. de Ch. et de Ph.* (4), t. IX, p. 385.)

Il a décrit le cuprosacétyle, l'argentacétyle, l'argentallyle, le mercuracétyle, le chromosacétyle, l'aurosacétyle, l'acétylure de sodium, de potassium, de magnésium, etc....

On peut, étant donné l'acétylène, ou plus généralement un carbure acétylénique, supposer des corps qui résulteront de la substitution des métaux alcalins à l'hydrogène. Ces corps sont des acétylures vrais.

Soit $C^{2n}H^{2n-2}$ donnant $C^{2n}H^{2n-3}K$
— $C^{2n}H^{2n-4}K^2$
Si $n = 2$ on a C^4H^2 donnant C^4HK
— — C^4K^2.

Mais on peut supposer aussi le remplacement de H par un métal proprement dit et le composé résultant combiné soit à un oxyde, soit à un chlorure, etc.... De tels composés sont soit les oxydes, soit les chlorures, soit les sels de certains radicaux métalliques dérivés des carbures $C^{2n}H^{2n-2}$.

Exemple : C^4H^2 donne avec le cuivre C^4HCu par substitution de Cu à H. Cependant remarquons que nous n'obtiendrons que les combinaisons :

$$C^4HCu.\ CuO$$
$$C^4HCu.\ CuCl\,;$$

mais des conditions mêmes de formation et de l'impossibilité où l'on se trouve d'isoler C^4HCu, il résulte que les formules doivent être écrites :

$$(C^4HCu^2)O$$
$$(C^4HCu^2)Cl.$$

Ces deux composés devenant ainsi l'oxyde et le chlorure d'un radical métallique (C^4HCu^2). On écrira alors :

L'oxyde d'argentacétyle. . . . . $(C^4HAg^2)O$ ou plutôt $[(C^4HAg^2)O]^2$
Le chlorure. . . . . $(C^4HAg^2)Cl$

L'oxyde de cuprosacétyle. . . . $(C^4HCu^2)O$ ou $[(C^4HCu^2)O]^2$
Le chlorure. . . . . $(C^4HCu^2)Cl$
Le bromure. . . . . $(C^4HCu^2)Br$
L'iodure. . . . . $(C^4HCu^2)I$
L'oxyde de cuprosallyle. . . . $(C^6H^3Cu^2)O$ ou $[(C^6H^3Cu^2)O]^2$
Le chlorure. . . . . $(C^6H^3Cu^2)Cl$
L'oxyde de mercuracétyle, etc... $(C^4HHg^2)O$ ou $[(C^4HHg^2)O]^2$.

Examinons maintenant ces différents composés.

CUPROSACÉTYLE

Les combinaisons cuivreuses s'obtiennent en faisant agir l'acétylène sur les sels cuivreux, en solution neutre ou alcaline.

Elles dérivent d'un radical de la formule C^4HCu^2, le cuprosacétyle.

L'oxyde, le chlorure, le bromure, l'iodure, le sulfure, le sulfite ont été préparés.

OXYDE DE CUPROSACÉTYLE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Éq.} & (C^4HCu^2)^2O^2 \\ \text{At.} & \left.\begin{cases} C^2HCu' \\ C^2HCu' \end{cases}\right\} O \end{cases}$$

Formation. — Il se forme : 1° en précipitant par l'acétylène une solution ammoniacale de chlorure cuivreux. Le précipité, qui d'abord retient du chlore, en est privé par lavage à la température ordinaire avec de l'ammoniaque concentrée d'abord et enfin à l'eau distillée. Ou encore plus rapidement en redissolvant le précipité dans de l'acide chlorhydrique froid et en versant la solution dans l'ammoniaque.

2° L'acétylure cuivreux a été encore obtenu en faisant passer à travers une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal les produits de décomposition de la vapeur de l'alcool amylique (Quet) ;

3° En faisant traverser la même solution par un courant de gaz d'éclairage (Boettger).

4° Tous les sels du radical traités par un grand excès d'ammoniaque abandonnent l'oxyde.

Propriétés. — Cet oxyde est un précipité floconneux, amorphe, rouge brunâtre. Desséché, c'est une poudre brun marron, détonant par un choc violent ou au-dessus de 120° ; quelquefois à plus basse température (de 95° à 120°).

Il se forme alors du cuivre, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et du carbone.

Traité par une dissolution concentrée de cyanure de potassium, il donne du cyanure double de cuivre et de potassium en même temps qu'il se dégage un gaz.

La formation de cet oxyde par l'acétylène est exprimée par la formule suivante :

$$C^4H^2 + HO + 2\,CuCl + 2AzH^3 = (C^4HCu^2)O + 2(AzH^4Cl).$$

L'acide chlorhydrique le dissout à froid et le décompose à chaud :

$$(C^4HCu^2)\,O + 2HCl = C^4H^2 + HO + 2Cu^2Cl.$$

Par ébullition de la liqueur, on expulse l'acétylène.

Les dissolutions acides de l'oxyde de cuprosacétyle sont incolores, mais seulement lorsqu'on opère avec un sel de cuprosacétyle récemment préparé avec de l'acétylène pur.

L'acide azotique l'oxyde et le détruit ; si l'oxyde est sec, il y a explosion et il reste du charbon.

L'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ne l'attaque même à l'ébullition que lentement et difficilement.

La solution d'acide sulfureux, l'acide acétique cristallisable sont sans action sensible.

Il y a donc une différence marquée entre l'action des hydracides et des oxacides, l'acide chlorhydrique par exemple, agissant probablement d'abord sur l'oxyde pour former un chlorure, ultérieurement destructible par le même acide.

Le chlorhydrate d'ammoniaque a à l'ébullition une action comparable à celle de l'acide chlorhydrique, mais beaucoup plus lente.

CHLORURE DE CUPROSACÉTYLE.

Formules { Équiv. $(C^4HCu^2)\,Cl$
Atom. $(C^2HCu)'Cl$.

Formation et préparation. — 1° On fait agir bulle à bulle et à froid de l'acétylène sur du chlorure cuivreux dissous dans du chlorure de potassium.

Il se dépose un précipité jaune cristallin de chlorure de cuprosacétyle et de potassium, qu'on lave avec une solution de chlorure de potassium. Il devient orange, pourpre, puis rouge foncé. Quand tout le chlorure cuivreux a été entraîné par le lavage, on termine en lavant avec de l'eau distillée.

Dans le lavage par la dissolution de chlorure de potassium, il est important d'opérer avec une dissolution très concentrée pour éviter la précipitation de chlorure cuivreux.

Cette remarque est applicable au bromure et à l'iodure de cuprosacétyle.

2° Le chlorure de cuprosacétyle s'obtient aussi en faisant dissoudre du chlorure cuivreux dans le chlorhydrate d'ammoniaque et en y faisant arriver l'acétylène. Il se forme un chlorure double de cuprosacétyle et d'ammonium qu'on dédouble et

qu'on transforme en chlorure de cuprosacétyle par lavage au chlorure d'ammonium et à l'eau, en observant les précautions indiquées pour la transformation du chlorure double de cuprosacétyle et de potassium.

Propriétés. — Le chlorure est insoluble dans l'eau, et d'un rouge plus foncé que l'oxyde ; il est décomposable par l'ammoniaque, qui sépare l'oxyde, par l'acide chlorhydrique à chaud, qui régénère l'acétylène, et par l'acide azotique.

L'*oxychlorure de cuprosacétyle* se forme en précipitant par l'acétylène la liqueur qui résulte de la saturation du chlorure cuivreux acide par un léger excès d'ammoniaque. C'est lui qu'on désigne sous le nom d'acétylure cuivreux.

BROMURE DE CUPROSACÉTYLE.

Il se prépare au moyen de l'acétylène et du bromure cuivreux en solution dans le bromure de potassium. On prend les mêmes précautions que pour la préparation du chlorure, mais les lavages sont plus longs.

L'*oxybromure de cuprosacétyle* est un précipité rouge foncé, semblable à l'oxychlorure, obtenu en traitant l'acétylène par le bromure cuprosopotassique additionné d'ammoniaque, ou en faisant agir l'ammoniaque sur le bromure de cuprosacétyle.

IODURE DE CUPROSACÉTYLE.

Ce sel s'obtient par le même procédé que le chlorure ou le bromure.

Il est plus stable que les deux sels qui précèdent, est rouge vermillon, ce qui lui donne l'aspect de l'iodure mercurique, mais il en diffère par son insolubilité dans l'iodure de potassium.

L'acide chlorhydrique bouillant le décompose; l'ammoniaque l'attaque difficilement.

L'*oxyiodure* est rouge brique; il se forme quand l'acétylène agit sur l'iodure cuprosopotassique ammoniacal.

Oxycyanure de cuprosacétyle. — Sel jaune châtain résultant de l'action de l'acétylène sur une solution ammoniacale de cyanure cuivreux.

Sulfite de cuprosacétyle. — Ce sulfite est rouge brique, il est préparé au moyen du sulfite double cuproso-ammonique additionné d'un peu d'ammoniaque.

Il ne se forme pas par action directe de l'acide sulfureux sur l'oxyde de cuprosacétyle.

Sulfure de cuprosacétyle. — Il peut être obtenu en agitant l'oxyde avec une

solution aqueuse d'hydrogène sulfuré en excès. Ainsi préparé, il est mélangé de sulfure cuivreux.

Remarquons que le sulfite est le seul sel à oxacide qui ait pu être obtenu avec quelque netteté. Ce fait établit une analogie manifeste entre les sels cuivreux et les sels de cuprosacétyle. On obtient ici cette même similitude signalée tant de fois entre les radicaux métalliques composés et les sels des métaux simples qui y sont renfermés.

CUPROSALLYLE

L'*allylène* C^6H^4, homologue le plus voisin de l'acétylène, est absorbé très abondamment par le chlorure cupropotassique. La liqueur jaunit et dépose un précipité cristallin jaune clair, qui, lavé au chlorure de potassium, puis à l'eau distillée, retient une proportion notable de chlore, ce qui indique l'existence d'un *chlorure de cuprosallyle.*

Ce chlorure est bien moins stable que celui de cuprosacétyle, car, si le chlorure cupropotassique contient un peu d'ammoniaque, le précipité jaune qui se produit est exempt de chlore et paraît identique avec l'allylénure cuivreux ordinaire.

Avec l'iodure cuivreux en solution dans l'iodure de potassium, il se forme un précipité jaune renfermant de l'iode; mais par le lavage, tout l'iode disparaît; il reste de l'allylénure cuivreux ordinaire.

Les dérivés cuproso-allyliques sont donc bien moins stables que les dérivés cuprosacétyléniques.

ARGENTACÉTYLE

Les combinaisons argentiques de l'acétylène dérivent du radical C^4HAg^2 l'argentacétyle.

OXYDE D'ARGENTACÉTYLE.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Éq.} & (C^4HAg^2)^2O^2\\ \text{At.} & \left.\begin{matrix}C^2HAg^2\\ C^2HAg^2\end{matrix}\right\} O.\end{cases}$$

Formation. — Cet oxyde se forme : 1° en faisant passer de l'acétylène à travers de l'azotate d'argent ammoniacal. On le lave à l'ammoniaque, puis à l'eau distillée (Berthelot).

Sa formation répond à l'équation suivante :

$$C^4H^2 + HO + 2(AzO^5AgO) + 2AzH^3 = (C^4HAg^2)O + 2(AzO^5,HO,AzH^3) :$$

2° En faisant passer le gaz d'éclairage dans une solution neutre d'azotate d'argent (Vogel et Reischauer).

C'est ce composé qui est qualifié d'acétylure d'argent.

Propriété. — Il est blanc, amorphe, altérable à la lumière; desséché à une douce chaleur, il est très explosif.

L'acide chlorhydrique le décompose à l'ébullition :

$$(C^4HAg^2)O + 2HCl = C^4H^2 + HO + 2AgCl.$$

Le brome agissant sur l'acétylure d'argent forme du bromure d'argent (Berend).

A la distillation sous l'eau il se forme C^4HBr^3 et C^4HBr^3HBr.

C^4HBr^3 est liquide. M. Reboul a obtenu dans d'autres conditions un isomère solide.

$C^4HBr^3.HBr$ est cristallisé, fusible à 42°, doué d'une odeur agréable, soluble dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, le chloroforme et la benzine (Berend).

Le composé isomère $C^4H^2Br^4$, obtenu par M. Reboul, est liquide.

Berend a obtenu un acétylure d'argent bromé en dirigeant dans l'alcool froid les vapeurs qui se forment lorsqu'on traite à chaud le bromure d'éthylène bibromé par la potasse alcoolique. Cette solution étant additionnée, après avoir été étendue par de l'alcool ammmoniacal, de nitrate d'argent ajouté goutte, à goutte donne un précipité amorphe, puis un précipité cristallin lorsqu'on continue l'addition d'azotate d'argent.

On filtre pour séparer le dépôt floconneux au moment où le dépôt cristallin commence à se former et on termine la précipitation. Les cristaux déposés ont pour formule $(C^4BrAg)^2AgBr + 4H^2O^2$.

Cette formule pourrait peut-être être écrite $(C^4BrAg,C^4BrAg^2)Br + 4H^2O^2$, et ce corps serait comparable au chlorure d'argentallyle.

CHLORURE D'ARGENTACÉTYLE.

Formules { Équiv. $(C^4HAg^2)Cl$
Atom. $(C^2HAg^2)Cl$.

Il est obtenu en faisant agir l'acétylène sur le chlorure d'argent dissous dans un peu d'ammoniaque.

C'est un précipité blanc, caséeux, altérable à la lumière et insoluble dans l'ammoniaque.

Les deux formules suivantes représentent, la première sa formation, la seconde le mode d'action de l'acide chlorhydrique bouillant :

$$C^4H^2 + 2AgCl + AzH^3 = (C^4HAg^2)Cl + (AzH^3.HCl),$$
$$(C^4HAg^2)Cl + HCl = C^4H^2 + 2AgCl.$$

L'acide azotique bouillant transforme 1 équivalent d'argent en azotate et 1 équivalent d'argent se précipite à l'état de chlorure.

Le chlorhydrate d'ammoniaque le décompose à l'ébullition :

$$(C^4HAg^2)Cl + AzH^4Cl = C^4H^2 + 2AgCl + AzH^3.$$

Sulfate d'argentacétyle, $(C^4HAg^2)^2O^2S^2O^6$, en atomes $(C^2HAg^2)^2.SO^4$.

Il est obtenu au moyen du sulfate d'argent légèrement ammoniacal.

C'est un précipité blanc, altérable à la lumière, décomposé par les acides nitrique et chlorhydrique.

Phosphate d'argentacétyle. — Ce composé est obtenu avec le phosphate d'argent ammoniacal. C'est un précipité jaune, caséeux, altérable à la lumière, décomposable par l'acide azotique et par l'acide chlorhydrique.

Avec le *benzoate d'argent* ammoniacal l'acétylène donne un précipité jaune qui blanchit pendant les lavages et finalement est constitué par de l'oxyde d'argentacétyle.

ARGENTALLYLE

L'allylène agit sur les sels d'argent dissous dans l'ammoniaque.

M. Berthelot a obtenu un *chlorure d'argentallyle* en faisant passer un courant d'allylène dans du chlorure d'argent ammoniacal. C'est un précipité blanc, floconneux, prenant une teinte rosée à la lumière.

Le *chlorure d'argentallyle* $[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl$ est formé en vertu de l'équation suivante :

$$2C^6H^4 + 3AgCl + 2AzH^3 = [C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl + 2AzH^4Cl.$$

L'acide chlorhydrique bouillant le décompose. La décomposition se produit même sans qu'il soit nécessaire d'avoir de l'acide bouillant :

$$[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl + 2HCl = 2C^6H^4 + 3AgCl.$$

L'acide azotique l'oxyde en précipitant du chlorure d'argent; mais l'addition, dans la liqueur privée de chlorure d'argent, d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure donne un nouveau poids de chlorure d'argent double du premier, ce qui confirme l'existence de 3 équivalents d'argent pour 1 équivalent de chlore.

La première formule $[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl$ semble n'être pas analogue à celle de l'argentacétyle ; cependant elle rentre dans les mêmes analogies ; il suffit de remarquer que l'argentallyle normal doit être $C^6H^3Ag^2$, mais dans $C^6H^3Ag^2,Ag$ peut être remplacé par le radical lui-même, d'où

$$C^6H^3AgAg \text{ devient } C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2).$$

Ce chlorure d'argentallyle $[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl$ doit donc être qualifié *chlorure d'argentodiallyle.*

Les oxydes d'argentallyle et d'argentodiallyle n'ont point été isolés. M. Liebermann a obtenu au lieu de l'oxyde un corps de la formule C^6H^3Ag, différant de

l'oxyde C^6H^3AgAgO par 1 équivalent d'oxyde d'argent ; cet oxyde étant séparé sous l'influence de l'ammoniaque.

L'oxyde d'argentallyle paraît exister, mais il est moins stable que l'oxyde d'argentacétyle, et il se dédoublerait dans les conditions des réactions en oxyde d'argent comparable à l'eau et en argentallylène comparable au gaz ammoniac :

$$(AzH^3H)O = AzH^3 + HO$$
$$(C^6H^2Ag,Ag)O = C^6H^3Ag + AgO.$$

Le *sulfate d'argentallyle*, $SO^3[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]O$, existe, mais est très peu stable ; digéré avec l'eau, il lui cède constamment du sulfate d'argent. Cette instabilité n'a pas permis d'en faire une analyse.

L'*argentallylène*, C^6H^3Ag, se dissout à froid dans une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque. L'addition d'une certaine quantité d'eau à cette solution en précipite du chlorure d'argent. A chaud la solution d'argentallylène dans le chlorhydrate d'ammoniaque se change en allylène, ammoniaque et chlorure d'argent :

$$C^6H^3Ag + AzH^4Cl = C^6H^4 + AgCl + AzH^3.$$

De cet ensemble de faits il résulte que les dérivés de l'allylène sont à rapprocher de ceux de l'acétylène, mais que les premiers ont une stabilité bien moindre que les seconds.

MERCURACÉTYLE

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} & (C^4HHg^2)^2O^2 \\ \text{Atom.} & \left.\begin{matrix} C^2H\,Hg'' \\ C^2H\,Hg'' \end{matrix}\right\} O.\end{cases}$$

L'*oxyde de mercuracétyle* s'obtient en faisant dissoudre l'iodure mercurique dans l'iodure de potassium. Cette liqueur additionnée d'ammoniaque, en proportion convenable pour ne pas se troubler, est versée dans un flacon rempli d'acétylène. Le gaz est peu à peu absorbé et il se forme un précipité blanc, chatoyant et cristallin.

Le précipité est lavé avec une solution concentrée d'iodure de potassium et se transforme en une poudre blanche très explosive qui est l'oxyde de mercuracétyle.

AUROSACÉTYLE

Les sels aureux et chromeux sont susceptibles de se combiner à l'acétylène.

L'hyposulfite double d'or et de sodium, mélangé d'ammoniaque, réagit peu à peu sur l'acétylène : il se dépose bientôt dans la solution d'abondants flocons jaunes, mais on n'arrive point à avoir une réaction complète, car même au bout de plusieurs jours il reste de l'acétylène et de l'hyposulfite double en liberté.

Le précipité lavé et séché détone au plus léger contact d'un corps dur en laissant du charbon et de l'or. M. Berthelot n'a pas vérifié si ce corps contenait de l'azote. Il le considère comme de l'oxyde d'aurosacétyle.

L'*allylène* réagit sur le sel d'or, mais bien plus difficilement que l'acétylène.

CHROMOSACÉTYLE

La liqueur bleue obtenue en mêlant le sulfate de protoxyde de chrome, l'ammoniaque et le chlorhydrate d'ammoniaque, absorbe l'acétylène en forte proportion en même temps qu'elle se décolore. Si la solution est concentrée, il se produit immédiatement un précipité rose violacé. Dans tous les cas, la liqueur incolore ne tarde pas à prendre une teinte rosée, un précipité se forme et il se dégage de l'éthylène. Cette réaction se produit surtout s'il y a un excès d'acétylène.

Il paraît donc se former un oxyde de chromosacétyle, lequel décompose l'eau presque immédiatement, l'oxyde de chrome prenant l'oxygène et l'acétylène s'emparant de l'hydrogène :

$$C^4H^2 + 2Cr^2O^2 + H^2O^2 = C^4H^4 + 2Cr^2O^3.$$

Cette réaction du sulfate de protoxyde de chrome est propre au chrome, car elle ne se produit pas avec les sulfates ferreux, manganeux, cobalteux, en solution alcaline en présence du chlorhydrate d'ammoniaque.

Le *thallium* semble donner un composé avec l'acétylène.

L'*allylène* est absorbé comme l'acétylène par le sulfate de protoxyde de chrome, lorsqu'on opère dans les mêmes conditions.

Les réactions qui se produisent sont les mêmes; le chrome se suroxydant, il se dégage du propylène :

$$C^6H^4 + 2Cr^2O^2 + H^2O^2 = C^6H^6 + 2Cr^2O^3.$$

ACÉTYLURES ALCALINS

Les métaux alcalins peuvent se substituer à l'hydrogène dans l'acétylène.

Acétylures de sodium. — On peut opérer à une douce chaleur, ou au rouge sombre.

1° A une douce chaleur. Dans une cloche courbe on chauffe un fragment de sodium en présence d'acétylène. Le sodium fond, se gonfle, se couvre d'une couche brunâtre, en même temps que l'acétylène est absorbé. On fait en sorte que tout l'acétylène ne soit pas absorbé. La portion absorbée est remplacée par un volume moitié moindre, formé d'hydrogène et d'un peu d'éthylène et d'hydrure d'éthylène.

La réaction principale est la suivante :

$$C^4H^2 + Na = C^4HNa + H.$$



Fig. 7.

Les réactions secondaires sont :

1° $$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$

c'est-à-dire :

$$3C^4H^2 + 2Na = 2C^4HNa + C^4H^4;$$

2° $$C^4H^2 + 2H^2 = C^4H^6,$$

c'est-à-dire :

$$5C^4H^2 + 4Na = 4C^4HNa + C^4H^6.$$

L'acétylure de sodium traité par l'eau reproduit l'acétylène.

2° Au rouge sombre. La réaction se produit avec formation d'une matière noire charbonneuse.

Le volume de gaz ne change pas sensiblement pendant la réaction. Le gaz restant est surtout de l'hydrogène :

$$C^4H^2 + 2Na = C^4Na^2 + 2H.$$

Le produit de la réaction traité par l'eau dégage de l'acétylène. Il restitue alors les 3/4 de l'acétylène absorbé.

Le dernier quart est soit transformé en éthylène, soit détruit avec mise en liberté de carbone.

L'acétylène se comporte donc vis-à-vis du sodium comme l'ammoniaque vis-à-vis de ce même métal.

AzH^2Na est comparable à C^4HNa.

$AzNa^3$ est comparable à C^4Na^2.

Acétylures de potassium. — Avec le potassium les réactions sont plus violentes et moins nettement séparées dans leurs phases successives.

Le potassium chauffé doucement dans l'acétylène prend feu et parfois y fait explosion. Il se forme de l'acétylure de potassium d'une apparence charbonneuse, qui, chauffé plus fortement, perdrait son acétylène.

L'acétylure de potassium au contact de l'eau fait explosion en régénérant de l'acétylène, donnant de la potasse et du charbon.

Il se forme aussi par action du potassium sur l'éthylène.

Enfin les acétylures se rencontrent dans les produits de la réaction des métaux alcalins sur l'oxyde de carbone ou sur les carbonates alcalins.

Acétylure de magnésium. — Il se forme, mais difficilement, par réaction de l'acétylène sur le magnésium.

Les carbures forméniques et éthyléniques ne partagent point vis-à-vis des métaux alcalins les propriétés de l'acétylène, mais le cumolène, $C^{18}H^{12}$, la naphtaline, $C^{20}H^8$, le phényle, $C^{24}H^{10}$, le rétène, $C^{36}H^{18}$, forment des composés analogues aux acétylures.

L'*allylène*, chauffé doucement avec du sodium, est dédoublé comme l'indique cette formule :

$$C^6H^4 + 2Na = C^4Na^2 + C^2 + 2H^2.$$

Il se forme un peu de propylène,

$$C^6H^4 + H^2 = C^6H^6.$$

Dans les conditions où M. Berthelot a opéré, il ne se forme donc pas d'allylénure alcalin, mais l'allylène se dédouble en reproduisant l'acétylène, carbure plus simple qui peut être considéré comme son générateur :

$$C^4H^2 + C^2H^2 = C^6H^4.$$

L'ensemble des faits qui viennent d'être présentés indique l'existence de trois séries de composés acétylométalliques.

Première série.

Produits obtenus par substitution d'un métal à l'hydrogène :

Acétylène.	C^4H^2	Allylène C^6H^4.
Acétylure monosodique.	C^4HNa	Allylénure d'argent.
— disodique, dipotassique. . . .	$C^4Na^2.C^4K^2$	C^6H^3Ag.

Deuxième série.

Produits obtenus par substitution et addition simultanées.

Chlorure d'argentacétyle	$C^4HAg,AgCl$.
Oxyde —	C^4HAg,AgO.
Oxyde de cuprosacétyle	C^4HCu,CuO.

Troisième série.

Chlorure d'argentodiacétyle	$[C^4HAg(C^4HAgAg)]Cl$.
— d'argentodiallyle	$[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag,Ag)]Cl$.

Nous renvoyons le lecteur au mémoire cité p. 408, et nous nous contenterons de dire que la théorie la plus générale est celle qui consiste à assimiler l'acétylène et les acétylures à l'ammoniaque, les oxydes, chlorures acétylométalliques à l'oxyde et au chlorure d'ammonium, comme le montrent les formules suivantes :

PREMIER TYPE.

Acétylène.	C^4H^2
Acétylures	$C^4HNa,C^4HCu,C^4HAg,C^4Na^2$
Allylénures.	C^6H^3Ag.
Ammoniaque.	AzH^3
Amidures.	$AzH^2Na.AzNa^3$.

DEUXIÈME TYPE.

Oxyde d'acétyle	$(C^4H^2H)O$
— d'argentacétyle	$(C^4HAg,Ag)O$
Chlorure —	$(C^4HAg,Ag)Cl$
Oxyde de cuprosacétyle.	$(C^4HCu,Cu)O$.
Oxyde d'ammonium.	$(AzH^3,H)O$
Chlorure —	$(AzH^3,H)Cl$
Oxyde de platosammonium	$(AzH^3Pt)O$.

TROISIÈME TYPE.

Chlorure d'argentodiacétyle.	$[C^4HAg(C^4HAg^2)]Cl$
— d'argentodiallyle	$[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl.$
Chlorure de diplatosammonium.	$[AzH^3(AzH^3Pt)]Cl$
— de diargentammonium.	$[AzH^3(AzH^3Ag)]Cl.$

Les radicaux dérivés des carbures constituent une classe distincte de celle des radicaux organo-métalliques que nous avons considérés comme résultant de la combinaison des alcools et des hydrures avec élimination d'eau.

Quant à la raison pour laquelle l'acétylène réunit ainsi ses éléments avec les sels métalliques, elle est vraisemblablement du eau caractère incomplet de l'acétylène. Il en est de même de l'allylène ; mais la stabililité moindre du dérivé allylénique prend sa cause dans la constitution même de ce carbure, qui parfois se décompose comme nous l'avons vu à propos du dérivé du sodium.

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES OUVRAGES OU PRINCIPAUX MÉMOIRES PUBLIÉS SUR LES RADICAUX ORGANO-MÉTALLIQUES

GÉNÉRALITÉS SUR LES RADICAUX ORGANO-MÉTALLIQUES.

Beilstein. — Metallorgan. Verdinb. Hand. der org. Chem., p. 147.
Cahours. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LVIII, 5.
— Traité de Chim. élém., Chim. org., t. III, chapitre XXI. Radicaux organiques.
Berthelot et Jungfleiach. — Traité chim. org., t.II, p. 215.
Buckton. — An. der Chem. u. Ph., t. CIX, 225.
Carius et Vanklyn. — Ann. der Chem. u. Ph., t. CXX, 69.
Frankland. — Proceed. of the Roy. Soc., t. IX, mars 1859.
— Répert. de Chim. pure, t. I, 416.
Schutzenberger. — Traité de Chim. gén., t. III. Composés organo-métalliques, p. 281 à 286.
— Phosphines, arsines et stibines, p. 264 à 281.
Wurtz (Diction. de). — T. II, 1re partie, p. 648.

Radicaux de la première série.

POTASSIUM, SODIUM, LITHIUM.

Buckton. — Ann. der Chem. u. Pharm., t. CXII, 222.
Wanklyn. — Ann. der Chem. u. Pharm., t. CVIII, 67.
— — *Id.*, — t. CXI, 234.
— — *Id.*, — t. CXL, 211-353.
— Zeit. f. Chem., 1866, p. 253.
— Répert. de Chim. pure, t. I, 256.
— Bul. de la Soc. chim., t. VI, 213.

Radicaux de la deuxième série.

GLUCINIUM, MAGNÉSIUM.

Cahours. — Sur le glucinium éthyle. An. de Chim. et de Phys. (3), t. LVIII, 22.
— C. R., t. LXXVI, 1373. — Jahres., 1873, 520.

Cahours. — Sur le magnésium méthyle. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LVIII, 19.
— Sur le magnésium éthyle. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LVIII, 17; Ann. der Chem. und Pharm., t. CXLV, 240.
Hallwachs et Schafarik. — Ann. der Chem. u. Pharm., t. CIX, 206.
Wanklyn. — Sur le magnésium éthyle. Ann. der Chem. u. Pharm., t. CXL, 353.
— Sur le cadmium éthyle, Jahres., 1856, p. 553.

ZINC.

Beilsten et Alexejew. — Sur la préparation du zinc éthyle. Bul. de la Soc. chim., t. II, 51.
Beilsten et Rieth. — Préparation du zinc éthyle. An. der Chem. u. Pharm., t. CXXIII, 245; CXXVI, 248. Bull. de la Soc. chim., 1863, p. 88 et 242.
Butlerow. — Zinc méthyle; action de l'alcool méthylique sur le zinc méthyle. Ann. der Chem. u. Pharm., t. CXXXXIX, 2; Bull. de la Soc. chim. (1863), p. 582, 594. — 1864, p. 116; Jahres., 1864, p. 467.
Cahours. — Zinc propyle. C. R., t. LXXXVI, Jahres., 1873, p. 518.
— Zinc butyle. Bull. de la Soc. chim., t. XXI, 357.
Chapmann et Schmith. — Sur le zinc éthyle. Zeits., 1868, 536.
Frankland. — Découv. du zinc méthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXX, 212.
— Zinc méthyle. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XXXXIX, 108. — Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXXV, 346; t. CXI, 62; t. IXC, 342.
— Zinc éthyle, ses propriétés. Ann. der Chem. und Pharm., t. XC, 28.
— Jahres., 1857, 418.
— Sur une combinaison d'oxygène, d'azote et de zinc éthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. IXC, 342.
— Sur le zinc isoamyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXXV, 360.
— Sur le zinc méthyle et le zinc éthyle. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XXXIX, 224, 229; t. LVI, 354.
— Chem. Soc. quart. Journ., 1850, t. II, 293, 297.*
— *Id.*, 1854, t. VI, 64.
Frankland et Duppa. — Zinc méthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXX, 118.
— Sur le zinc éthyle. Journ. of the chem. Soc., 1864, t. XVII, 29; Bul. de la Soc. chim., 1864, t. II, 282.
— Zinc isoamyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXX, 122.
H. Gal. — Act. du zinc éthyle sur les amides. Bull. de la Soc. chim., t. XXXIX, p. 647.
Gladstone et Tribe. — Emploi du zinc et du cuivre pour préparer le zinc méthyle et le zinc éthyle. Journ. of the chem. Soc. of Lond., t. XXXV, 569.
— Zinc propyle. Berich., t. VI, 1136.
Grabowski. — Zinc éthyle. Ann. der Chem. und Pharm., 1866, t. CXXXVIII, 165.
— Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. VIII, 487.
Ladenburg. — Sur le zinc méthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXXIII, 147.
— Oxydation du zinc méthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXXIII, 148.
Pébal. — Prépar. du zinc éthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXVIII, p. 22, ou nouvelle série, t. XLII, et Ann. de Phys. et de Chim. (3), t. LXII, 487.
Rathke. — Avantage d'une addition de zinc éthyle dans la préparation de ce corps. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLII, 220.
Wanklyn. — Zinc éthyle. Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. VII, 474.
Wickelhaus. — Formation du zinc éthyle avec l'éther éthylbromhydrique. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLII, 321.
Zuckschwerdt. — Sur une combinaison d'oxygène, d'azote et de zinc éthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXXIV, 302.

CADMIUM.

Frankland et Duppa. — Cadmium éthyle. Journ. of chem. Soc. (2), t. I, 415.
Hallwachs et Schafarik. — Radicaux du cadmium, du vanadium et de l'uranium. Ann. der Chem. und Pharm., t. CIX, 206.
Wanklyn. — Sur le cadmium éthyle. Jahr., 1856, p. 353.

MERCURE.

Buckton. — Action de l'acide chlorhydrique concentré sur le mercure méthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CVIII, 105.
— Action de l'iode sur le mercure éthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXII, 220.
— Mercuréthyle. Chem. Gaz., nov. 1858; Ann. der Chem. und Pharm., t. CIX, 218; Répert. de Chimie pure, t. X, 459.
— Action du zinc éthyle sur l'iodure de mercurosoéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CIX, 222.
Cahours. — Mercure propyle et ses dérivés. C. R., t. LXXXVI, p. 255 et p. 748; Bull. de la Soc chim., 1873, t. XIX, 501; t. XX, 190.
— Jahr., 1873, p. 517.
Chapmann. — Mercuréthyle. Zeit., 1866, p. 376.
Dreher et Otto. — Mercure-phényle et dérivés. Zeit. für Chem. Nouv. série, t. IV, 685; t. VI, 9, Bull. de la Soc. chim., t. XII, 153; t. XIII, 444.
Dünhaupt. — Sels de mercurosoéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCII, 379.
Eichler. — Préparation et propriétés du mercure étyle. Berich., t. XII, 1880.
Frankland. — Iodure de mercurosométhyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXXV, 361; Ann. de Phys. et de Chim. (3), t. XXXIX, 234.
— Sels de mercurosoéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXI, 60.
— Action du zinc méthyle sur le chlorure de mercurosoéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXI, 57.
— Mercurisoamyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXXV, 364.
Frankland et Duppa. — Emploi de l'éther acétique dans la préparation du mercure méthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXX, 105.
— Emploi de l'éther acétique dans la préparation du mercure éthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXX, p. 109.
— Mercurisoamyle, t. CXXX, 110.
Otto. — Acét. de mercurosométhyle. Zeit. für Chem., 1870, p. 25.
— Sur le mercure phényle et ses dérivés. Journ. für prakt. Chem. Nouv. série, t. I, 144, 179; Bull. de la Soc. chim., t. XIV, 167, 278.
— Mercure naphtyle. Zeit. für Chem. Nouv. série, t. VI, 23; Bull. Soc. chim., t. XIV, 62.
Otto et Mœries. — Mercure naphtyle, Zeit. für Chem. Nouv. série, t. IV, 162; Bull. Soc. chim., t. X, 476.
Schröder. — Chlorure de mercurosométhyle. Berich., t. XII, 563.
— Sur le chlorure de mercurosoéthyle, sa densité. Berich., t. XII, 563.
Strecker. — Azotate de mercurosométhyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCII, 79: C. R., t. XXXIX, 58.
— Sels de mercurosoéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCII, 97.

Radicaux de la troisième série.

BISMUTH.

Breed. — Sur le bismuth-triéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXXII, 106 (2); t. VI, p. 106.
Dünhaupt. — Sulfobismuthate de bismuthtriéthyle. Journ. für prakt. Chem., t. LXI, 399.
— Chlorure de bismuthéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCII, 371.

BORE.

Frankland. — Radicaux du bore. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXIV, 129.
— Bore méthyle. Philos. Trans., 1862, p. 147.
— Action de 2 mol. de zinc éthyle sur 1 mol. d'éther éthylborique. Jahres., 1876, p. 468.
Frankland et Duppa. — Bore éthyle. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LX, 374.

THALLIUM.

Hansen. — Radicaux du thallium. Ber. der deut. chem. Gesell., t. III. p. 9.
Hartwig. — Thallium éthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXXVI, 256.

ALUMINIUM.

Buckton et Odling. — Radicaux de l'aluminium. Roy. Soc. Proceed., t. XIV, p. 19; Bull. de la Soc. chim. 1865; t. IV, p. 39; Ann. der Chem. und Pharm. Supp., t. IV, 112.
Cahours. — Traité de Chim. gén. élément., t. III, 144; Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LVIII, 20 Répert. de Chimie pure, 1860, p. 189; Ann. der Chem. und Pharm., t. CXIV, 242.
— Aluminium isobutyle. Jahres., 1873, 522.
Hallwachs et Schafarik. — Sur l'aluminium éthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CIX, 206; Répert. de Chimie pure, 1859, p. 334.

Radicaux de la quatrième série.

SOUFRE.

Balard. — Sulfure d'amyle (1844). Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XII, 303; Ann. der Chem. und Pharm., t. LII, 312.
Baudrimont. — C. R., t. LIV, 616.
Beckmann. — Combinaison de l'oxysulfure d'éthyle et de l'acide azotique. Journ. für prakt. Chem. (2), t. XVII, 473.
Beilsten. — Handb. der org. Chem. Sulfide, 143.
Böttinger. — Sur le bisulfure d'éthyle. Bericht., t. XI, p. 2206.
Brown et Blaikie. — Sulfhydrate de triméthylsulfine. Jahresb., 1878, p. 518.
Cahours. — Trisulfure de méthyle. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XVIII, 258.
— Disulfure de méthyle. Ann. der Chem. und Pharm.. t. LXI, 92.
— Sels de triméthylsulfine. Bul. de la Soc. chim., 1865, t. IV, 40; Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXV, 355; Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. X, 13; Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XVIII, 263; C. R., t. XXII, 362; C. R., t. XXIII, 821; C. R., t. LX, 620, 1147.
— Propylsulfine. Jahres., 1873, p. 517.
Cahours et Pelouze. — Hexylsulfine. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXIV, 291.
Carius. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CXIX, 313; nouv. série, t. XLII; Répert. de Chimie pure, 1862, 172.
Claesson. — Journ. für prakt. Chem. (2), t. XV, 214, 218.
Claus. — Propylsulfine. Berich., t. VIII, 533.
Dehn. — Sels de l'éthylsulfine. Ann. der Chem. und Pharm. Suppl., t. IV, 90.
— Iodure de triméthylsulfine. Ann. der Chem. und Pharm. Supp., t. IV, 83.
Doebereiner. — Sulfure d'éthyle, 1831. Journ. de Schweiger, t. LXI, 377.
Erlenmeyer et Lisenko. — Prépar. du bisulfure d'éthyle. Jahr., 1861, p. 590.
Frankland et Lawrance. — Éthylsulfouc. Berich., t. XII, 846.
Fridau. — Cétylsulfure. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXXIII, 16, 20.
Gauhe. — Formation du sulfure d'éthyle avec le zinc éthyle et le chlorure de sulfuryle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXLIII, 266.
— Act. du carbon. de soude sur le cyanure d'éthylsulfine. Zeit., 1868, p. 622.
Guthrie. — Dér. chlor. du bisulfure d'éthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXIX, 91; t. CXXII, 108.
— Chem. Soc. quart. Journ., t. XIV, 41.
— Comp. chlorés de l'éthylsulfine. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXVI, 241.
O. Henry fils. — Bisulfure d'amyle (1848). Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XV, 247; Jahres., 1847-48, p. 699.
Jörgensen. — Comb. de l'éthylsulfine et du thallium. Journ. für prakt. Chem. (2), t. VIII, 82.
Kekulé et Linnemann. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXIII, 273.

Klinger. — Triméthylsulfine. Berich., t. X, 1880.
Loir. — Combinaisons du sulfure de méthyle avec les sels de mercure et de platine. Journ. de Pharm., 1853, t. XXIV, 251; Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XXXIX, 448; t. LIV, 42; Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXXVII, 371; *Id.*, t. CVII, 234.
— Composé iodomercurique. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LIV, 42; Répert. chim. pure, 1859, p. 62; Ann. der Chem. und Pharm., t. CVII, 234.
— Combinais. du sulfure d'éthyle avec les chlorures. C. R. de l'Ac., t. XXXVI, 195.
Lœwig. — Pentasulfure d'éthyle. Chem. der organ. Verbindungen, t. I, 464.
— Ann. de Pogg., t. XXXVII, 550.
Lœwig et Weidmann. — Ann. de Poggend., t. XLIX, 326.
Lukaschewicz. — Oxydat. de l'éthylsulfine. Zeit., 1868, p. 641; Bull. chim. (2), t. XII, 276
Pyr. Morin. — Bibl. univ. de Genève, 1839, nov. 1830; Ann. de Poggend., t. XLVIII, 483; Journ. für prakt. Chem., t. XIX, 417.
Möslinger. — Octylsulfine. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXXXV, 59.
Muspratt. — Chem. Soc. quart. Journ., t. III, 19.
Œfele. —Éthylsulfine. Ann. der Chem. und Pharm. (1863), t. CXXVII, 370; nouv. série, t. LI, oct. 1864; t. CXXXII, 82; nouv. série, t. LVI; Journ. of the chem. Soc., t. XVII, 105, nouv. série, t. III; Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. III, 473; Bull. de la Soc. chim., t. I, 187; t. II, 212.
Pierre. — Sur le sulfure d'éthyle. Jahr., 1851, p. 51.
— Disulfure de méthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXX, 128.
Rathke. — Trisulfure de méthyle perchloré. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXVII, 209.
Regnault. — Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. LXXI, 387, 391, et Ann. der Chem. und Pharm., t. XXXIV, 26.
Reymann. — Butylsulfine (secondaire). Berich., t. VII, 1288.
Riche. — Act. du chlore sur le sulfure de méthyle. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XLIII, 283, 292.
— Sur le sulfure d'éthyle. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XLIII, 297; Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXXII, 356.
— Comp. chlorés de l'éthylsulfine. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCII, 358.
Saytzeff. — Éthylisoamylsulfine. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXXIX, 361, t. CXLIV, 145.
— Sur l'oxysulfure de méthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXLIV, 148; Bull. de la Soc. chim., 1867, t. VIII, 273.
— Zeit., t. II, 65; t. III, 358, 361; Bull. de la Soc. chim., t. VI, 354, t. VIII, 353; Ann. der Chem. und Pharm., t. CXLIV, 153.
— Butylsulfine. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXXI, 215.
Zeise. — Bisulfure d'éthyle (1834). Ann. de Poggend., t. XXXI, 371.

SÉLÉNIUM ET TELLURE.

Cahours. — Iodure de triéthyltellurine. Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. X, 50.
Heeren. — Telluréthyle. Jahres., 1861, p. 565.
Jakson. — Sélénium méthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXXIX, 1.
Joy. — Rad. du sélénium. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXXVI, 35.
Lœwig. — Séléniure d'éthyle. Ann. de Poggend., XXXVII, 552.
Mallet. — Telluréthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXIX. 223.
Rathke. — Diséléuium méthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLII, 211.
Schimper. — Chloroplat. de séléuium éthyle. Jahr., 1877, p. 315.
Siemens. — Rad. du sélénium. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXI, 360.
Wœhler. — Telluréthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. XXXV, 112; t. LXXXIV, 62.
Wœhler et Dean. — Tellurure de méthyle et ses sels. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCIII, 233.
— Isoamyltellurine. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCVII, 1.
— Séléniure de méthyle et ses sels, 1855. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCVII, 5.

PLOMB.

Buckton. — Sur les rad. du plomb. Ann. der Chem. und Pharm., t. CIX, 222.
— Plombotétréthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXII, 226; Rép. de Chimie pure, 1859, p. 134, 459.
Butlerow. — Plomb tétraméthyle. Jahres., 1863, 476.

Cahours. — Rad. du plomb. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LXII, 282.
— Traité général de Chim. élém., Chim. organ. (3e éd.), t. III, p. 159.
Frankland et Lawrance. — Plombtétréthyle. Soc. R., t. XXXV, 245.
Klippel. — Rad. éthyl. du plomb. Journ. für prakt. Chem., t. XCI, 287.
— Iodure de plombotriéthyle et autres sels. Jahres., 1860, 380.
— Plombotriisoamyle et sels. Jahr., 1860, 383.
Lœwig. — Radic. éthyl. du plomb. Journ. für prakt. Chem., t. LX, 304.
— Plombotriéthyle et ses sels. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXXVIII, 318.

ÉTAIN.

B. Aronheim. — Composés phénylés de l'étain. Liebig's Ann. der Chem., t. CXCIV, 145; Bull. de la Soc. chim. (1879), t. XXXII, 220.
— Act. de l'acide azoteux sur le chlorure de stannodiphényle. Deut. chem. Gesell., t. XII, 509.
Buckton. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CIX, 225; t. CXII, 223.
— Stannotétréthyle. Chem. Gaz., 1858, p. 415.
Cahours. — Ann. de Chim. et de Phys., t. LVIII, 22; t. LXII, 257.
— Sur les radicaux de l'étain. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXII, 56; t. CXIV, 367.
— Sels de stannométhyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXIV, 362; t. CXXII, 50.
— Radicaux complexes de l'étain. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXII, 59.
— Stannopropyles. Jahres., 1873, 519.
— Sur les iodures des stannpropyles, Journ. de Pharm. et de Chimie (4), t. XXIX, 493.
— Stannobutyles. Jahres., 1873, 520.
Cahours et Demarçay. — Sur les stannopropyles. Journ. de Pharm. et de Chimie (4), t. XXX, 250.
— Sur les radicaux organo-métalliques de l'étain. *Idem* (4), t. XXX, p. 424.
Cahours et Ladenburg. Berich. der deut. chem. Gesell., t. III, 358.
Cahours et Riche. C. R., t. XXXV, 91; C. R., t. XXXVI, 1001.
Frankland. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CXI, 46; Proceed. Roy. Soc., t. IX, 672.
— Stannotétréthyle. Rép. de chimie pure, 1859, p. 136, 416, 458.
— Iodure de stannodiéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXXV, 329.
— Stannodiméthyle-diéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXI, 50.
— Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXI, 213; t. LXXXV, 329.
Frankland et Lawrance. — Roy. Soc., t. XXXV, 130.
Grimm. — Stannamyles. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCII, 383.
Hodgkinson et Matthews. — Dérivés stannoéthylés très complexes, Berich., t. IX, 1686.
Kékulé. — Sur la possibilité des radicaux de l'étain indiqués par Lœwig. Ann. der Chem. und Pharm., t. CVI, 140.
Ladenburg. — Iodure de stannotriéthyle. Ann. der Chem. und Pharm. Supp., t. VIII, 74; Berich. de deut. chem. Ges., t. IV, 19.
— Stannotriétriéthyle pur et libre. Berich., t. III, 647.
Lœwig. — Sels de stannodiéthyle et diéthyle. Ann. der chem. und Pharm., LXXXIV, 312.
— Sels de stannotriéthyle, idem, 327.
— Iod. de stannotriéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXXIV, 308.
— Dérivés éthylés très complexes. Jahresb., 1852, p. 577; Ann. der Chem. und Pharm., t. CV, 306; t. CXXIII, 365
Morgunow. — Stannodiméthyle-diéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXXXIV, 157, et Zeit. für Chem., t. III, 369.
Strecker. — Dérivés éthylés très complexes. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXIII, 365.
Wurtz. — Rad. de l'étain. Rép. de chimie pure, 1861, p. 62.

SILICIUM.

Beilsten. — Handb. der organ. Chem., Leipzig, 1881. Silicium allyle, p. 160.
Friedel et Crafts. — Silicium méthyle. Silicium éthyle. Silicium éthyle-méthyle, etc. Ann. de chim. et de phys. (4), t. IX, 5, *Id.*, t. XIX.
— Silicium éthyle chloré, *Id.*, t. XIX, 334.
— Oxyde de silicium diéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXIV, 307.
Friedel et Ladenburg. — C. R., t. LXIII, 1083. Bull. chimique (2), t. VII, 65; C. R., t. LXVI, p. 541.

Friedel et Ladenburg. — Oxyde de silicium-triéthyle. Silicium hexéthyle. C. R., (1869), t. LXVIII, 920.
— Silicium diéthyle-dioxéthyle. C. R. (1868), t. LXVI, p. 818.
— Dérivés silicopropioniques. C. R., t. LXVI, 816.
Ladenburg. — Silicium éthyle. Deut. chem. Gesell., t. V, 565.
— Silicium phényle triéthyle. *Id.*, t. VII, 387.
— Composés silico-heptyliques, silicol. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXIV, 313.
— Comp. silico-acétiques. Deut. chem. Gesell., t. VI, 1029.
— Action des chlorures acides sur l'éther silicopropionique. Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXIV, 304.
— Éther méthyl silicopropionique tribasique. Deut. chem. Gesell., t. V, 1081.
— Composés silicobenzoïques. Deut. chem. Gesell., t. VI, 379.
— Composés silicotolyliques. Deut. chem. Gesell., t. VII, 389.
C. Pape. — Silicium-propyle, etc. Deut. chem. Gesell., t. XIV, 1872 à 1876. Bull. de la Soc. chim., t. XXXVIII, 11 (1882).

Radicaux de la cinquième série.

ANTIMOINE.

Berlé. — Antimoniure d'amyle (1854). Journ. für prakt. Chem., t. LXV, 385, et Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XLV, 372 ; Ann. der Chem. und Pharm., t. XCVII, 316.
Buckton. — Iodure de triméthylstibine. Quart. Journ. of chem. Soc., t. XIII, 115.
— Chlorure de triméthylstibine. Jahres., 1863. p. 470.
— Chloroplat. de triéthylstibine, Jahres., 1860, p. 373.
— Sur la penta-éthylstibine. Quart. Journ. chem. Soc., t. XIII, 115. Répert. de chimie pure, 1860, t. II, 405. Jahr., 1860, 374.
Cramer. — Stibines amyliques. Jahr., 1855, p. 590.
Friedlander. — Combinaisons méthyléthyliques. Journ. für prakt. Chem., t. LXX, 449. Jahres., 1857, p. 423.
Hofmann. — Chlorure de platosotriéthylstibine, chlorure d'aurosotriéthylstibine. Ann. der Chem. und Pharm., t. CIII, 337.
Jœrgenseu. — Combin. des iodure, bromure et chlorure de bismuth avec l'iodure de tétréthylstibonium. Deut. chem. Gesell., t. II, 460. Bull. de la Soc. chim., t. XIII, 181.
Landolt. — Sur la diméthylstibine. Journ. für prakt. Chem., t. LXXXIV, 328 ; Rép. de chimie pure, 1862, t. IV, 270.
— Triméthylstibine. Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXVIII, 91 ; t. LXXXIV, 44 ; Ann. de Chim. et de Phys. (3). t. XXXIV, 44 ; t. XXXVII, 69 ; Journ. für prakt. Chem., t. LXXXIX, 328 ; Répert. de chimie pure, 1862, t. IV, 270 ; Jahres., 1861, p. 569.
— Sulfure de diméthylstibine. Jahres., 1861, p. 571.
Lœwig. — Combinaison de tétréthylstibonium et de stibéthylium. Journ. für prakt. Chem., t. LXIV, 415 ; Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XLIV, 373 ; Ann. der Chem. und Pharm., t. XCVII, 322.
Lœwig et Schweizer. — Antimoniure d'éthyle (1850). Journ. für prakt. Chem., t. XLIX, 385, et Ann. der Chim. und Pharm., t. LXXV, 315.
Merck. — Sels de stibéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCVII. 329.
— Sur l'atomicité du stibéthyle. Journ. für prakt. Chem., t. LXVI, 52.
von Rath. — Examen des cristaux de l'iodure de tétraméthylstibonium. Ann. Poggend., t. CX, 115.
Strecker. — Oxyiodure de triéthylstibine. Ann. der Chem. und Pharm., t. CV, 306.

ARSENIC.

Bæyer. — Rad. de l'arsenic. Arsen. monométhyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. CV, 265 ; t. CVII, 257. Sur l'oxyde de cacodyle, p. 282.
Bunsen. — Cacodyle et radic. de l'arsenic. Ann. der Chem. und Pharm., t. XXIV, 271 ; t. XXXVIII, 1 ; t. XLII, 14 ; t. XLVI, 1, et Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. IV, 167 ; t. VIII, 356.
— Chloroplatinate de cacodyle. Berz. Jahr., t. XXI, 500.
— Cyanure de cacodyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. XXXVII. 23.
— Fluorure de cacodyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. XLVI. 45.

Bunsen. — Sulfocacodylates. Ann. der Chem. und Pharm., t. XLVI, 23.
— Sels de cacoplatyle. Rev. scient., t. IX, 305.
Cadet. — Sur le cacodyle (1760). Mémoires de mathém. et de phys. des savants étrangers, t. III, 633.
Cahours. — Dérivés arsenicaux méthyliques; tétraméthylarsonium. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LXII, 291 et suivantes, 296, etc.
— Pentaméthylarsine. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXII, 337.
— C. R., t. XLIX, 87, t. L, 1022.
— Iod. d'arsonium. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LXII, 301.
— Iodures doubles de radicaux arsenicaux, Ann. der Chem. und Pharm.. t. CXXII, 192.
— Iodure de triméthylarsine, *idem*, t. CXXII, 228.
— Iodure de cacodyle, *idem*, t. CXXII, 209.
— Iodure d'arsenéthyle, *idem*, t. CXVI, 367.
— Iodure d'arsendiméthyldiéthylium, *idem*, t. CXXII, 209.
— Bromure — *idem*, t. CXXII, 212.
— Propylarsine, C. R., t. LXXVI, 788. Bull. de la Soc. chim., (1873), t. XX, 192.
— Traité de Chim. gén., t. III. Considérations générales sur les radic. org., p. 122. Dérivés arséniés, 133.
— Arséniures d'éthyle et de méthyle, *idem*, 170.
— Arsentripropyle. Jahres. der Chem., 1873, 519.
Cahours et Gal. — Composés platiniques de l'arsinetriéthyle. Zeit. für Chem. (1870), 662.
Cahours et Riche. — Composés arsenicaux. C. R., t. XXXVI, 1001; t. XXXIX, 541; t. XXXII, 1001.
— Iodure de tétraméthylarsonium. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCII, 361; t. CXVI, 364.
— Triméthylarsine. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCII, 361.
— Iodure d'arsenméthylium. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCII, 364.
— Iodure d'arsendiméthylium. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCII, 363.
— Iodure d'arsendiméthyldiisoamylium, t. XCII, 364.
Dumas. — Radic. de l'arsenic. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. VIII, 362; Ann. der Chem. und Pharm., t. XXVII, 148.
Gibbes. — Butylcacodyle. Sill. Ann. Journ. (2), t. XV, 118.
Hofmann. — Pentaméthylarsine, Jahres. (1855), 538.
— Sur les arsines éthyléniques. Proc. Roy. Soc., t. XI, 62; Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LXIV; C. R., t. LXII, 501, 947; Ann. der Chem. und Pharm. Supp., t. I, 306. C. R., t. II, 311.
— Bromure de brométhyl-triéthylarsonium, etc. Ann. der Chem. und Pharm. Supp., t. II, 311. C. R., t. LII, 501.
— Phospharsonium. Éthylène hexéthylénique. C. R., t. II, 313.
— Arsentriéthyle. Ann. der. Chem. und Pharm., t. CIII, 357.
Landolt. — Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXXIX, 301, 319.
— Triéthylarsine, *idem*, 322, t. XCII, 365.
— Combinaisons mercuriques du trichlorure d'arsenéthyle. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCII, p. 369.
— Acide cacodylique. Prépar. par l'oxyde mercurique. Ann. der Chem. und Pharm., t. XCII, 365.
Michaelis. — Acide monophénylarsénique. Bull. chim., t. XXVIII, 125.
Michaelis et W. La Coste. — Sur les composés arséniés monocrésyliques. Deut. chem. Gesell., t. XI, 1888; Bull. Soc. chim., t. XXXII, 219.
— Arsines mono et diphényliques. Deut. chem. Gesell., t. IX, 1883; Bull. chim. (1879), t. XXXII, 216.
— Triphénylarsine. Deut. chem. Gesell., t. XI, 1887; Bull. chim., t. XXXII, 219.
Michaelis et C. Schultze. — Sur l'arséniobenzol. Deut. chem. Gesell., t. XI, 912; Bull. chim., t. XXXVI, 471.
Schulz. — Acide cacodylique. Berich. der deut. chem. Gesell., t. XII, 22.
Schultzenberger. — Traité de chimie générale, t. III. Général. sur les arsines, 272.
Thenard. — Sur le cacodyle. Ann. de chim. et de Phys., t. LII et t. LIV.
Wœhler. — Propylarsine. Ann. dor Chem. und Pharm., t. LXVIII, 127.

PHOSPHORE.

Cahours. — Recherches sur de nouveaux dérivés propyliques. C. R. de l'Ac. des Sc., t. LXXVI, p. 748; Bull. Soc. chim., t. XX, p. 190.

Cahours et Hofmann. — Recherches sur de nouvelles bases phosphorées ; C. R. de l'Ac. des Sc., t. XLI, p. 831 ; t. XLIII, p. 1092.

— Généralités sur les bases organiques phosphorées. Ann. de Phys. et de Chim. (3), t. LI, p. 5.

Carius. — Prép. et propriétés de l'oxyde de triéthylphosphine. Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXXVII, 117.

Crafts et Silva. — Préparation et propriétés de l'oxyde de triéthylphosphine. Bull. Soc. chim., t. XVI, p. 43.

Drechsell et Finkelstein. — Sur quelques combinaisons phosphorées ; Bull. Soc. chim., t. XV, p. 223 ; Deut. chem. Gesell., t. IV, p. 352.

Hoffmann. — Ann. der Chem. und Pharm. Supp., t. I, p. 275.

— Roy. Soc. proc., t. X, p. 613.

— Phil. Mag. (4), t. XVIII, p. 418.

— Chem. gaz., 1859, p. 234 et 377.

— Chem. centr., 1859, p. 497.

— — — 1860, p. 168.

— Répertoire de chimie pure, 1859, p. 347.

— — — — 1860, p. 97.

— Substitution directe de l'hydrogène par des radicaux alcooliques dans l'hydrogène phosphoré. Bulletin de la Société chimique, t. XV, p. 221 ; Deutsche chemische Gesellschaft, t. IV, p. 205.

— Action de l'hydrogène phosphoré sur les iodures de méthyle et d'éthyle et sur les phosphines primaires et secondaires. Bull. Soc. chim., t. XV, p. 224 ; Deuts. chem. Gesell., t. IV, p. 372 et 430.

— Sur les phosphines méthyliques primaires et secondaires. Bull. Soc. chim., t. XVI, p. 102 ; Deut. chem. Gesell., t. IV, p. 605.

— Phosphines aromatiques. Bull. Soc. chim, t. XVII, p. 262 ; Deut. chem. Gesell., t. V, p. 100.

— Sur les produits d'oxydation des phosphines méthyliques et éthyliques. Bull. Soc. chim., t. XVII, p. 263 ; Deut. chem. Gesell., t. V, p. 104.

— Sur les phosphines des séries propylique, butylique et amylique. Bull. Soc. chim., t. XX p. 194 ; Deut. chem. Gesell., t. VI, p. 292, p. 303.

— Observations sur les acides phosphiniques. Bull. Soc. chim., t. XX, p. 199 ; Deut. chem. Gesell., t. VI, p. 301.

— Recherches sur les bases phosphorées. C. R. de l'Acad. des sc., t. XLVIII, p. 787 : t. XLIX, p. 928 ; t. LII, p. 835.

— Recherches sur les bases phosphorées. Urées mixtes à azote et à phosphore. C. R. Ac. des sc., t. XLVII, p. 1014.

— Recherches sur les bases diatomiques à azote et à phosphoro. C. R. Acad. des sc., t. XLIX, p. 880.

— Recherches sur les bases diatomiques à phosphore et à arsenic. C. R. Ac. des sc., t. LI, p. 313.

— Remarques sur les bases polyatomiques des séries de l'azote, du phosphore et de l'arsenic. C. R. Ac. des sc., t. LI, p. 395.

— Action de la triéthylphosphine sur les produits de substitution du gaz des marais. C. R. Ac. des sc., t. LII, 947.

— Faits pour servir à l'histoire des bases phosphorées. Annales de physique et de chimique.
1er mémoire (3), t. LXII, p. 385.
2e — (3), t. LXIII, p. 257.
3e — (3), t. LXIV, p. 110.

— Action de l'éther chloracétique sur la triéthylphosphine. C. R. Acad. des sc., t. LIV, p. 252 ; Philos. Transact., 1860. p. 497, 533, 590.

A. H. Meyer. — Action de l'acide chloracétique sur la triméthylphosphine ; Bull. Soc. chim., t. XVI, p. 272 ; Deut. chem. Gesell., t. IV, p. 734.

Moeslinger. — Sur quelques combinaisons octyliques. Bull. Soc. ch., t XXVII, p 269 ; Deut. chem. Gesell., t. IX, p. 998.

P. Thenard. — Observations sur quelques produits phosphorés nouveaux. C. R. Acad. des sc., t. XXI, p. 144 et t. XXV, p. 892.

Phosphines dérivées des phénols.

A. Broglie. — Deut. chem. Gesell., t. X, p. 628.
Bull. Soc. chim., t. XXIX, p. 16.
Gleichmann. — Deut. chem. Gesell., t. XV, p. 198.
Bull. Soc. ch., t. XXXVIII, p. 212.
Gleichmann et Michaelis. — Bull. de la Soc. ch., t. XXXVIII, p. 308.
Deut. chem. Gesell., t. XV, p. 801.
Gœtter et Michaelis. — Deut. chem. Gesell., t. XI, p. 885.
Bull. Soc. chim., t. XXXI, p. 564.
Kœhler. — Deut. chem. Gesell., t. XIII, p. 463.
Bull. Soc. chim., t. XXXVI, p. 171.
Kœhler et Michaelis. — Deut. chem. Gesell., t. X, p. 807, 815, 816.
Bull. Soc. chim., t. XXIX, p. 159, 163, 164.
Michaelis. — Deut. chem. Gesell., t. VI, p. 601.
— Bull. Soc. chim., t. XX, p. 376.
— Deut. chem. Gesell., t. VI, p. 816.
— Bull. Soc. chim., t. XX, p. 456.
— Deut. chem. Gesell., t. VII, p. 6.
— Bull. Soc. chim., t. XXII, p. 78.
— Bull. Soc. ch., t. X, p. 627.
— Bull. Soc. chim., t. XXIX, p. 15.
— Deut. chem. Gesell., t. VIII, p. 493.
— Bull. Soc. chim., t. XXIV. p. 403 et 406.
— Deut. chem. Gesell., t. XII, p. 1009.
— Bull. Soc. chim., t. XXXIII, p. 309.
Michaelis et Ananoff. — Deut. chem. Gesell., t. VII, p. 1688.
— Bull. Soc. chim., t. XXIV, p. 38.
Michaelis et Benzinger. — Deut. chem. Gesell., t. IX, p. 513 et 517.
— Bull. Soc. chim., t. XXVI, p. 505 et 507.
Michaelis et Dittler. — Deut. chem. Gesell., t. XII, p. 338.
— Bull. Soc. chim., t. XXXII, p. 518.
Michaelis et Graeff. — Deut. chem. Gesell., t. VIII, p. 922 et 1304.
— Bull. Soc. chim., t. XXV, p. 127.
— Bull. Soc. chim., t. XXVI, p. 199.
Michaelis et Kœmmerer. — Deut. chem. Gesell., t. VIII, p. 1306.
— Bull. Soc. chim., t. XXVI, p. 200.
Michaelis et Kœhler. — Deut. chem. Gesell., t. IX, p. 517.
— Bull. Soc. chim., t. XXVI, p. 507.
— Bull. Soc. chim., t. XXVII, p. 277.
— Deut. chem. Gesell., t. IX, p. 1053.
Michaelis et Mathias. — Deut. chem. Gesell., t. VII, p. 1070.
— Bull. de la Soc. chim., t. XXIII, p. 317.
Michaelis et Reese. — Bull. Soc. ch., t. XV, p. 1610.
— Bull. Soc. chim., t. XXXVIII, p. 627.

Radicaux dérivés des carbures.

Berend. — Action du brome sur l'acétylure d'argent. Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. VI, 501, et Ann. der Chem. und Pharm., t. CXXXV, p. 257.
Berthelot. — Sur une nouvelle classe de radicaux métalliques dérivés des carbures. Ann. de Chim. et de Phys. (4ᵉ série), t. IX, 385; C. R., t. LXII, 455, 628, 909.
Bœttger. — Action du gaz d'éclairage sur le chlorure de cuivre ammoniacal. Ann. der Chem. und Pharm., t. CIX, 35; Journ. de Chim. et de Pharm. (3ᵉ série), t. XXXV, 388.
Quet. — Action des vapeurs d'alcool amylique sur le chlorure de cuivre ammoniacal. C. R., t. XLVI (1858), 905.
Vogel et Reischauer. — Formation de l'acétylure d'argent par le gaz d'éclairage. Neu. Repert. der Pharm., t. VIII, 207.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER.

GÉNÉRALITÉS.

CHAPITRE II.

CHAPITRE III.

CHAPITRE IV.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

DESCRIPTION DES RADICAUX.

RADICAUX DE LA PREMIÈRE SÉRIE.

CHAPITRE II.

RADICAUX DE LA DEUXIÈME SÉRIE.

CHAPITRE III.

RADICAUX DE LA TROISIÈME SÉRIE.

CHAPITRE IV.

RADICAUX DE LA QUATRIÈME SÉRIE.

CHAPITRE V.

RADICAUX DE LA CINQUIÈME SÉRIE.

I

II

III

CHAPITRE VI

RADICAUX DE LA SIXIÈME SÉRIE.

TROISIÈME PARTIE



2611 — Imprimerie A. Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.